

**Titre:** Étude théorique et expérimentale des phénomènes de pénétration  
de l'aluminium liquide, et ses alliages, dans un milieu poreux

**Auteur:** Emilie Herny

**Date:** 2003

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Herny, E. (2003). Étude théorique et expérimentale des phénomènes de  
pénétration de l'aluminium liquide, et ses alliages, dans un milieu poreux  
[Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
Citation: <https://publications.polymtl.ca/7257/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/7257/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:**  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES PHÉNOMÈNES DE  
PÉNÉTRATION DE L'ALUMINIUM LIQUIDE, ET SES ALLIAGES,  
DANS UN MILIEU POREUX

EMILIE HERNY

PROGRAMME DE GÉNIE MÉTALLURGIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

DÉCEMBRE 2003



National Library  
of Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

Acquisitions et  
services bibliographiques

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file    Votre référence*

*ISBN: 0-612-89209-3*

*Our file    Notre référence*

*ISBN: 0-612-89209-3*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this dissertation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de ce manuscrit.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the dissertation.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

**Canada**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

**ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES PHÉNOMÈNES DE  
PÉNÉTRATION DE L'ALUMINIUM LIQUIDE, ET SES ALLIAGES,  
DANS UN MILIEU POREUX**

Présenté par : Emilie Herny

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Pr. RIGAUD Michel, président

Pr. ALLAIRE Claude, membre et directeur de recherche

Pr. TURENNE Sylvain, membre



À mon père et à ma mère,

## REMERCIEMENTS

Merci tout d'abord à Claude Allaire, mon directeur de recherche, qui m'a fait aimer mon travail et qui m'a donné le goût de la recherche. Merci aussi pour la confiance et le soutien qu'il m'a accordé.

Je tiens également à remercier Roger Pelletier qui a su me communiquer sa passion et sa curiosité, Saied Afshar pour son expérience et ses conseils avisés et Jean Philippe Bouchard pour sa disponibilité et ses encouragements.

Aussi un grand merci à tous ceux qui ont rendu mon séjour au CIREP agréable : Michel Rigaud, Emilie Dajoux, Xavier Arnould, Emmanuel Divry, Christophe Gaubert, Redouane Megatelli, Huguette Rioux, Yassine Douche, Vincent Ébacher, Thérèse Crisson et tous les autres...

Le présent travail n'aurait pas été possible sans la participation des partenaires industriels de la chaire REFRAL, Alcan, Lafarge, Pechiney et RHI.

Je tenais enfin à remercier ma famille et mes colocataires passés et présents...et une pensée toute particulière à Matthieu pour son soutien affectif.

## RÉSUMÉ

La détérioration des réfractaires est causée par plusieurs mécanismes très complexes et souvent liés entre eux. Ainsi, la pénétration du métal liquide, dans les pores du matériau, contribue à une plus grande corrosion et à une diminution des propriétés thermomécaniques. L'infiltration du métal est donc un phénomène important mais peu connu en théorie. Ce projet a pour objectif d'étudier la cinétique d'infiltration et les différents paramètres qui contrôlent la pénétration du métal dans une structure poreuse.

Afin de simplifier l'approche expérimentale, les tests ont été effectués sur des poudres réfractaires, en prenant la poudre d'alumine, comme milieu inerte, et la poudre de silice, comme milieu réactif. Les premiers tests nous ont permis d'obtenir deux cinétiques et de mettre en évidence les deux phénomènes qui régissent la pénétration, c'est-à-dire la capillarité et la dissolution.

La difficulté à reproduire les tests de cinétique nous a conduits à réorienter notre projet sur l'étude des facteurs qui peuvent influencer la pénétration. Les résultats obtenus nous ont menés à la conclusion que seuls les facteurs liés à l'oxydation semblent avoir un effet sur la reproductibilité des tests. La couche d'oxyde, qui se forme entre le métal et la poudre, semble être le principal paramètre contrôlant l'infiltration du métal. En effet, cette couche d'alumine peut être protectrice et imperméable. De ce fait, pour pouvoir pénétrer la poudre, le métal liquide doit d'abord casser cette couche d'oxyde.

Pour éliminer le problème de la couche d'oxyde, un nouveau montage a été créé où une pression extérieure est appliquée sur le métal, afin de forcer celui-ci à pénétrer la poudre. Les résultats ont montré que la pression appliquée semble correspondre à la

pression capillaire, définie par la loi de capillarité dans le cas d'un liquide non mouillant. Cette pression varie donc en fonction de la granulométrie de la poudre mais aussi en fonction de la composition du métal. La température ne semble pas avoir de réel effet même si l'oxydation dépend de ce paramètre.

Une application à un cas concret a permis de tester deux bétons alumino-siliceux, utilisés dans l'industrie de l'aluminium. Les résultats des tests d'immersion partielle ont montré un effet de la température qui semble être directement lié au phénomène d'oxydation du métal. La couche d'oxyde protectrice qui se forme, dans le cas de l'aluminium de pureté commerciale, semble limiter la corrosion des réfractaires en prévenant la pénétration.

## ABSTRACT

The refractory degradation is caused by many very complex mechanisms and often linked between them. Hence, the molten metal penetration, into the porous structure of refractories will contribute to increase their corrosion and to reduce their thermomechanical properties. So, the metal infiltration is an important phenomenon but not well known in theory. The goal of this project is to study the penetration kinetics and the different parameters which control the metal infiltration into porous structures.

To simplify the experimental approach, the tests have been realized on refractory powders, by testing alumina powder, as an inert medium, and silica powder, as a reactive medium. The first tests permit us to obtain two kinetics and to highlight the phenomena which control the penetration, i.e. the capillarity and the dissolution.

Because of the difficulties found to reproduce the results, we re-oriented the project towards the study of the factors which could influence the penetration. Based on the results obtained, we concluded that only the factors related to the metal oxidation have an influence. The oxide layer formed at the metal – powder interface seems to be the main parameter controlling the metal infiltration. Indeed, this alumina layer could be protective and impermeable. Thus, the molten metal has to break this layer to penetrate the powder.

A new setup, involving an external pressure above the metal, has been realized to force the molten aluminum to penetrate the powder. According to the results obtained, the applied pressure seems to correspond to the capillary pressure, defined by the capillary law in the case of a non-wetting liquid. This pressure varies in function of the

powder granulometry and the metal composition. The temperature does not seem to have an effect, even if the metal oxidation depends on this parameter.

Two alumino-silicate castables, used in aluminum treatment furnaces, have been tested. The partial immersion test results showed a temperature effect directly related to the metal oxidation. The oxide layer formed, in the case of pure aluminum, seems to prevent the corrosion and penetration of refractories.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>Remerciements .....</b>	<b>iv</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>v</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>vii</b>
<b>Table des matières.....</b>	<b>ix</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>xii</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>xiii</b>
<b>Liste des sigles.....</b>	<b>xvi</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités .....</b>	<b>3</b>
1.1 Les principales causes de dégradation .....	3
1.2 Les réfractaires alumino-siliceux .....	5
1.3 Conclusions .....	7
<b>2 Dissolution - Corrosion .....</b>	<b>8</b>
2.1 La dissolution directe et indirecte .....	8
2.2 Mécanismes de corrosion des réfractaires alumino-siliceux .....	10
2.2.1 Cas de l'aluminium pur.....	11
2.2.2 Cas de l'alliage aluminium-magnésium .....	14
2.3 Conclusions .....	17
<b>3 Pénétration.....</b>	<b>18</b>
3.1 La mouillabilité .....	18
3.1.1 Fondement thermodynamique .....	18
3.1.1.1 Énergie de surface et tension de surface.....	19
3.1.1.2 Travail d'adhésion .....	22
3.1.2 Liquide mouillant - non mouillant.....	23

3.1.3 Mouillage réactif.....	28
3.1.4 Cas particulier de l'aluminium liquide .....	29
3.2 Lois de capillarité .....	32
3.2.1 Cas d'un liquide mouillant.....	32
3.2.2 Cas d'un liquide non mouillant.....	34
3.3 La cinétique de pénétration .....	35
3.3.1 La viscosité .....	35
3.3.2 La pression métallostatique .....	36
3.3.3 Le cas général .....	37
3.4 Conclusions .....	43
<b>4 Oxydation .....</b>	<b>44</b>
4.1 Paramètres influençant l'oxydation.....	44
4.2 Cinétique de l'oxydation .....	46
4.3 Conclusions .....	47
<b>5 Partie expérimentale .....</b>	<b>48</b>
5.1 Évolution du projet.....	48
5.2 Caractérisation des matériaux .....	49
5.2.1 Caractérisation des poudres .....	49
5.2.2 Caractérisation des métaux .....	51
5.3 Les montages expérimentaux .....	53
5.3.1 Première série : « tests de cinétique ».....	53
5.3.1.1 Le montage .....	54
5.3.1.2 Procédure expérimentale .....	55
5.3.2 Deuxième série : « tests des paramètres » .....	56
5.3.2.1 Le montage .....	57
5.3.2.2 Procédure expérimentale .....	58
5.3.3 Troisième série : tests avec pression extérieure.....	58
5.3.3.1 Le montage .....	59
5.3.3.2 Procédure expérimentale .....	60



5.4 Conclusions .....	62
<b>6 Résultats et interprétations .....</b>	<b>63</b>
6.1 Première série : tests de cinétique .....	63
6.1.1 Poudre d'alumine .....	64
6.1.2 Poudre de silice .....	69
6.1.3 Analyses micrographiques .....	72
6.1.4 Conclusions .....	78
6.2 Deuxième série : « tests des paramètres » .....	79
6.2.1 Résultats .....	81
6.2.2 Discussion .....	83
6.2.3 Conclusions .....	85
6.3 Troisième série : tests avec pression extérieure .....	85
6.3.1 Influence des paramètres .....	86
6.3.1.1 Nature de la poudre et granulométrie .....	86
6.3.1.2 Nature du métal .....	91
6.3.1.3 Temps de maintien .....	93
6.3.1.4 Température .....	96
6.4 Conclusions .....	103
<b>7 Application à un cas concret .....</b>	<b>104</b>
7.1 Caractéristiques des bétons .....	104
7.2 Procédure expérimentale .....	105
7.3 Résultats et interprétations .....	106
7.4 Conclusions .....	108
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>109</b>
<b>Références .....</b>	<b>112</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Solubilité du silicium dans l'aluminium.....	12
Tableau 2-2 : Structure des alliages Al-Si.....	13
Tableau 3-1 : Valeur de l'angle de contact en fonction de la température, pour l'aluminium pur.....	31
Tableau 4-1 : Masse volumique de l'aluminium et de l'alumine.....	47
Tableau 5-1 : Résumé des quatre configurations .....	49
Tableau 5-2 : Résultats des analyses XRF et XRD des poudres.....	50
Tableau 5-3 : Distribution des tamis .....	51
Tableau 5-4 : Caractéristiques de l'aluminium .....	52
Tableau 5-5 : Conversion des pressions.....	61
Tableau 6-1 : Résumé des deux séries de tests de cinétique .....	63
Tableau 6-2 : % poids dans les 5 zones sélectionnées .....	76
Tableau 6-3 : Résumé des tests .....	80
Tableau 6-4 : Résultats des tests .....	81
Tableau 6-5 : Épaisseur de la couche d'oxyde.....	83
Tableau 7-1 : Caractéristiques des bétons testés .....	104

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Sollicitations auxquelles sont soumis les réfractaires (d'après Gabis <sup>1</sup> ) .....	3
Figure 1-2 : Diagramme binaire $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	5
Figure 1-3 : Schéma de la paroi d'un four d'aluminium.....	6
Figure 2-1 : Schématisation de la couche limite dans le cas de la dissolution indirecte (d'après Lee <sup>6</sup> ) .....	9
Figure 2-2 : Diagramme binaire Al-Si .....	13
Figure 2-3 : Représentation schématique du procédé DIMOX <sup>TM</sup> (d'après Allaire <sup>10</sup> ) ....	14
Figure 3-1 : Définition du système de base (d'après Allaire <sup>11</sup> ) .....	19
Figure 3-2 : Composantes de l'énergie totale du système (d'après Allaire <sup>11</sup> ) .....	20
Figure 3-3 : Travail d'adhésion.....	22
Figure 3-4 : Configuration d'un liquide mouillant et non mouillant .....	23
Figure 3-5 : Évolution de l'angle de mouillage en fonction du temps (d'après Saiz <sup>18</sup> )....	25
Figure 3-6 : Évolution de l'angle de mouillage en fonction de la température (d'après Saiz <sup>18</sup> ) .....	25
Figure 3-7 : Montage de la goutte tombante (d'après Allaire <sup>11</sup> ).....	26
Figure 3-8 : Exemple d'une goutte d'aluminium sur un substrat d'alumine avec représentation schématique (d'après Allaire <sup>11</sup> ) .....	27
Figure 3-9 : Méthode des anneaux de DuNouy (d'après Rivolet <sup>16</sup> ).....	27
Figure 3-10 : Méthode de l'immersion - émergence (d'après Rivolet <sup>16</sup> ) .....	28
Figure 3-11 : Évolution de la tension de surface de l'aluminium pur en fonction de la température (d'après Horn <sup>22</sup> ).....	29
Figure 3-12 : Effet des éléments d'alliage sur la tension de surface de l'aluminium pur à 700°C et 740°C sous argon (d'après Horn <sup>22</sup> ).....	30
Figure 3-13 : Modélisation de la pénétration d'un liquide mouillant et non mouillant dans un capillaire (d'après Allaire <sup>11</sup> ).....	32
Figure 3-14 : Configuration géométrique d'un liquide mouillant dans un pore (d'après Allaire <sup>11</sup> ) .....	33

Figure 3-15 : Position d'un pore par rapport au bain métallique (d'après Gaubert <sup>26</sup> ) .....	37
Figure 3-16 : Exemple de position d'un pore par rapport à la paroi (d'après Gaubert <sup>26</sup> ) 37	
Figure 3-17 : Distance de pénétration en fonction du temps de diverses céramiques (d'après Kevorkijan <sup>27</sup> ) .....	39
Figure 4-1 : Évolution de l'angle de contact en fonction de la pression partielle de l'oxygène en Pa (d'après Abe <sup>29</sup> ) .....	45
Figure 5-1 : Schéma et photographie du montage des tests de cinétique.....	54
Figure 5-2 : Schéma du montage .....	57
Figure 5-3 : Schéma du montage avec pression extérieure.....	59
Figure 5-4 : Procédure expérimentale .....	60
Figure 6-1 : Évolution du niveau de métal et de la profondeur de pénétration en fonction du temps, cas de la poudre d'alumine .....	64
Figure 6-2 : Cinétique de pénétration en fonction du temps, poudre $Al_2O_3$ .....	65
Figure 6-3 : Cinétique de pénétration en fonction de $t^{1/2}$ , poudre $Al_2O_3$ .....	66
Figure 6-4 : Évolution du niveau de métal et de la profondeur de pénétration en fonction du temps, cas de la poudre de silice .....	69
Figure 6-5 : Cinétique de pénétration en fonction du temps, poudre $SiO_2$ .....	70
Figure 6-6 : Cinétique de pénétration en fonction de $t^{1/2}$ , poudre $SiO_2$ .....	71
Figure 6-7 : Photographie de la poudre de silice corrodée à l'interface métal - poudre ..	72
Figure 6-8 : Photographie de la poudre de silice pénétrée au front de pénétration.....	73
Figure 6-9 : Diagramme binaire Al - Si .....	74
Figure 6-10 : Photographie d'un grain de silice corrodé par l'aluminium pur .....	75
Figure 6-11 : Photographie du grain de silice corrodé avec localisation des points d'analyse.....	76
Figure 6-12 : Spectres d'analyse de phases des points 1 et 2.....	77
Figure 6-13 : Couche d'oxyde à l'interface métal - poudre à 900°C, photographies prises au même grossissement .....	84
Figure 6-14 : Évolution de la pression appliquée requise pour initier la pénétration en fonction de la granulométrie de la poudre testée ; Cas de l'aluminium pur.....	86

Figure 6-15 : Comparaison de la courbe expérimentale avec la courbe de tendance évoluant en $1/R$ , cas de l'aluminium pur.....	87
Figure 6-16 : Évolution de la pression appliquée requise pour initier la pénétration en fonction de la granulométrie de la poudre testé ; cas de l'alliage Al+5%Mg .....	89
Figure 6-17 : Comparaison de la courbe expérimentale avec la courbe de tendance évoluant en $1/R$ , cas de l'alliage Al+5%Mg.....	90
Figure 6-18 : Évolution de la pression appliquée requise pour initier la pénétration en fonction de la granulométrie de la poudre testé ; cas de l'alumine .....	91
Figure 6-19 : Évolution de la pression appliquée requise pour initier la pénétration en fonction de la granulométrie de la poudre testé ; cas de la poudre de silice .....	92
Figure 6-20 : Variation de la pression en fonction du temps de maintien, cas de la poudre de silice et de l'aluminium pur .....	93
Figure 6-21 : Tubes fissurés lors de la pénétration de l'aluminium pur dans la poudre de silice.....	94
Figure 6-22 : Évolution de la température en fonction du temps.....	95
Figure 6-23 : Évolution de la pression appliquée requise pour initier la pénétration en fonction de la granulométrie de la poudre testé à 750°C, 900°C et 1000°C .....	97
Figure 6-24 : Schématisation de la couche d'oxyde .....	99
Figure 6-25 : Schéma du système poudre - oxyde .....	99
Figure 6-26 : Comparaison entre la courbe expérimentals obtenue à 1000°C et la courbe basée sur le modèle théorique.....	101
Figure 6-27 : Comparaison entre la courbe expérimentals obtenue à 750°C et la courbe basée sur le modèle théorique.....	102
Figure 7-1 : Représentation schématique du test d'immersion partielle.....	105
Figure 7-2 : Schématisation de la partie analysée des échantillons .....	106
Figure 7-3 : Photographies de la partie immergée des échantillons.....	107
Figure 7-4 : Photographies au microscope optique à 750°C.....	107

## LISTE DES SIGLES

$g$ :	accélération ( $N.s^{-2}$ )
$A$ :	aire ( $m^2$ )
$\theta$ :	angle de contact ( $^{\circ}$ )
$\beta$ :	angle de positionnement du pore ( $^{\circ}$ )
$D$ :	coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ )
$C$ :	concentration ( $kg.m^{-3}$ )
$k^*$ :	constante de vitesse ( <i>sans dimension</i> )
$K_c$ :	contribution de la capillarité ( $J.m^{-3}$ )
$K_g$ :	contribution de la gravité ( $kg.N.m^{-3}.s^{-2}$ )
$K_p$ :	contribution de la pression métallostatique ( $kg.N.m^{-2}.s^{-2}$ )
$K_v$ :	contribution de la viscosité ( $m^2.Pa^{-1}.s^{-1}$ )
$q =$	débit ( $m^3.s^{-1}$ )
$Q$ :	énergie d'activation ( $J$ )
$\gamma$ :	énergie de surface ( $J.m^{-2}$ )
$U$ :	énergie du système ( $J$ )
$G$ :	énergie libre de Gibbs ( $J.mol^{-1}$ )
$F$ :	énergie libre d'Helmoltz ( $J.mol^{-1}$ )
$\delta$ :	épaisseur de la couche limite ( $m$ )
$S$ :	entropie ( $J.K^{-1}$ )
$F_s$ :	force pour déplacer un atome du cœur du matériau ( $N$ )
$h$ :	hauteur ( $m$ )

$l$ :	longueur de pénétration ( $m$ )
$m$ :	masse ( $kg$ )
$\rho$ :	masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )
$k$ :	perméabilité ( $m^2$ )
$p$ :	porosité ( <i>sans dimension</i> )
$\Delta P$ :	pression ( $Pa$ )
$R$ :	rayon ( $m$ )
$r$ :	rayon de l'espèce diffusante ( $m$ )
$T$ :	température ( $^{\circ}C$ )
$t$ :	temps ( $s$ )
$\sigma$ :	tension de surface ( $N.m^{-2}$ )
$T$ :	tortuosité ( <i>sans dimension</i> )
$W$ :	travail ( $J$ )
$\eta$ :	viscosité ( $Pa.s$ )
$J$ :	vitesse de dissolution ( $g.cm^{-1}.sec^{-1}$ )
$v$ :	vitesse de pénétration ( $m.s^{-1}$ )
$V$ :	volume ( $m^3$ )

## INTRODUCTION

Face à une compétition de plus en plus ardue, le défi de l'innovation est vital pour l'industrie métallurgique. Elle doit sans cesse inventer de nouveaux matériaux et améliorer les performances de ceux existants. Les matériaux réfractaires sont au centre de cet effort de recherche dans l'industrie de l'aluminium.

Utilisés comme revêtement des fours, les matériaux réfractaires sont exposés à des conditions de service très sévères. Plusieurs mécanismes contribuent à leur détérioration. Il s'agit des chocs thermiques, des chocs mécaniques, de la corrosion et de l'abrasion. La compréhension de la dégradation causée par chaque type de mécanisme ainsi que l'étude de la corrélation entre chacun d'eux, sont essentielles à la prédiction de la durée de vie des réfractaires.

Les dégradations chimiques de ces matériaux sont des mécanismes qui se produisent dans tout le volume. Ils sont la conséquence de l'infiltration du métal liquide dans les pores du réfractaire. La pénétration du métal va provoquer outre une corrosion, une modification des gradients thermiques internes du réfractaire, ainsi que des microfissures, des retraits ou des dilatations causées par des réactions chimiques.

L'étude des mécanismes internes de dégradation est complexe et difficile du seul point de vue pratique. Afin d'avoir une meilleure compréhension de ces phénomènes, il est important d'étudier le mécanisme d'origine qui conduit à la dégradation volumique, c'est-à-dire la pénétration du métal liquide.

Une présentation des généralités sur les mécanismes de corrosion des réfractaires par l'aluminium liquide permettra de comprendre l'importance relative de l'infiltration du métal dans le volume du réfractaire. La section suivante présentera les principaux paramètres contrôlant l'infiltration, ce qui permettra par la suite d'établir une loi générale de cinétique de pénétration.



L'objectif de départ était de mettre en évidence la cinétique d'infiltration de l'aluminium liquide dans une poudre inerte et réactive. Les problèmes rencontrés au cours de cette étude nous ont menés à une réorientation du projet afin de mieux comprendre les conditions d'initiation de la pénétration, qui dépendent en partie de la couche d'oxyde formée sur le métal. Ce phénomène étant inévitable, plusieurs séries de tests ont été réalisées afin de contourner le problème.



Plusieurs phénomènes sont à l'origine des défaillances d'un réfractaire dans un four d'aluminium : les sollicitations mécaniques, les cycles thermiques et les réactions chimiques avec le métal fondu (Figure 1-1)<sup>1</sup>.

Les actions mécaniques sont essentiellement dues aux charges exercées par les parties hautes, sur les réfractaires placés en partie basse, mais aussi dues aux chocs et aux frottements liés au chargement ou nettoyage du four.

Dans le cadre des actions thermiques, des températures locales excessives peuvent provoquer des infiltrations du bain en profondeur dans le garnissage et des échauffements intempestifs avec risque de fluage. Lors de l'ouverture des portes et du basculement du four, de violents chocs thermiques conduisent à la fissuration par fatigue du garnissage<sup>2</sup>.

Enfin, les actions chimiques provoquent les dégradations les plus graves. Ces actions impliquent différents mécanismes tels que la dissolution, la corrosion et l'infiltration. L'infiltration du métal liquide dans les pores d'un réfractaire est généralement suivie de la corrosion. La dégradation chimique en volume ne peut se faire que si le métal pénètre ou diffuse dans le matériau.

## 1.2 Les réfractaires aluminosiliceux

Les réfractaires aluminosiliceux comprennent l'ensemble des matériaux répertoriés selon le pourcentage de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), du matériau siliceux ( $\text{SiO}_2 > 93\%$ ) au matériau à haute teneur en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3 > 56\%$ ). Concernant les autres composants des réfractaires aluminosiliceux, on trouve du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), des oxydes de fer, des oxydes alcalins et alcalino-terreux.

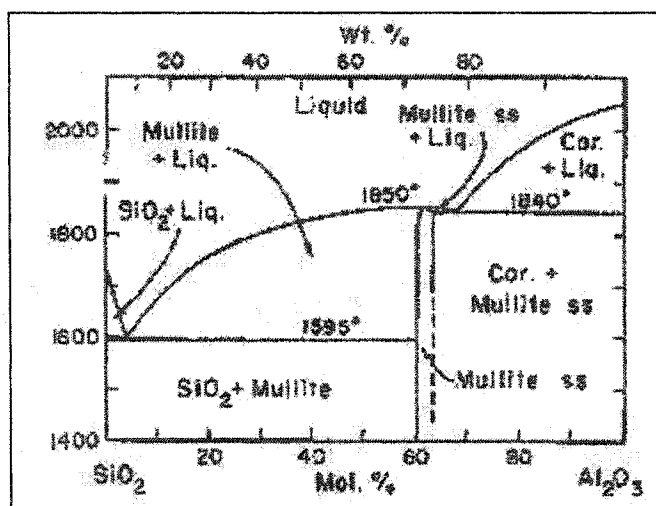


Figure 1-2 : Diagramme binaire  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Le composant principal des réfractaires aluminosiliceux est la mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), (Figure 1-2). Ce composé est une solution solide composée à 60% de silice et 40% d'alumine.

De plus en plus de manufacturiers proposent des réfractaires contenant des additifs appelés agents anti-mouillants<sup>3</sup>. Comme leur nom l'indique ils abaissent la mouillabilité du réfractaire. Actuellement des agents tels que  $\text{AlF}_3$  et  $\text{CaF}_2$  sont employés dans les produits aluminosiliceux.

Dans les parois d'un four d'aluminium, les réfractaires sont soumis à des conditions différentes suivant leur position. Comme nous le montre la Figure 1-3, un four de traitement de l'aluminium peut être divisé en trois zones distinctes<sup>4</sup>.

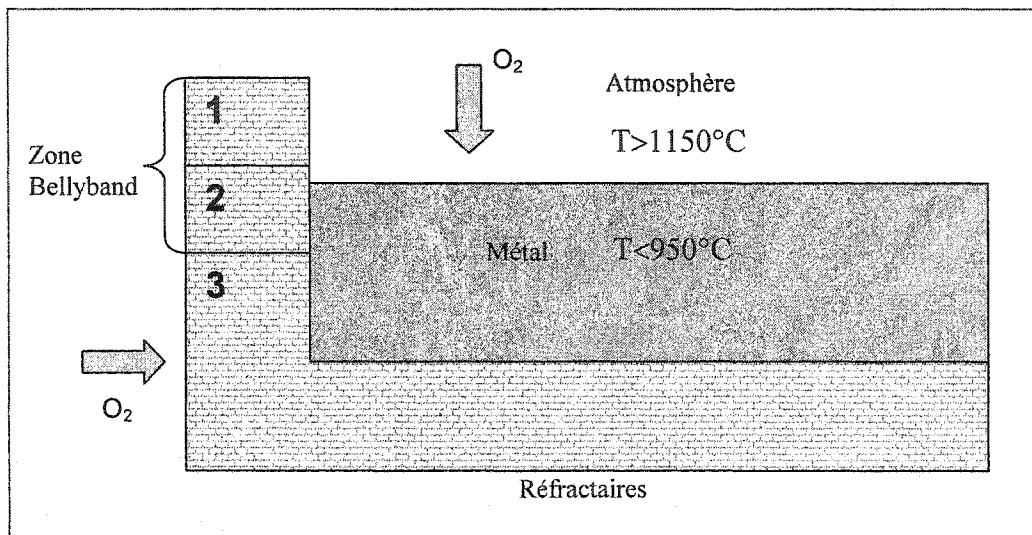


Figure 1-3 : Schéma de la paroi d'un four d'aluminium

Les réfractaires situés dans la zone 3 constituent le fond du four. Ils sont en contact avec le métal fondu à une température de  $850^{\circ}\text{C}$ . Les zones 1 et 2 constituent la zone de corindonage « Bellyband ». La zone 2 s'étend de part et d'autre de la ligne de métal et définit les niveaux minimum et maximum de métal dans le four. Cette zone se trouve à la fois en contact avec l'atmosphère du four et avec le métal liquide. La différence de température entre l'atmosphère et le métal crée un gradient thermique. La zone 1 est constituée, quant à elle, des réfractaires en contact avec l'atmosphère du four. Ils sont exposés aux hautes températures et aux gaz issus des réactions chimiques.

Les réactions chimiques se produisent surtout dans les zones 2 et 3. La corrosion des réfractaires est différente suivant si l'aluminium est pur ou allié.

Si on considère la composante alumineuse du réfractaire, on peut dire, d'un point de vue purement chimique, que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est le réfractaire idéal en présence d'aluminium fondu. En effet, le corindon est un oxyde passif d'une grande stabilité. Lors de la corrosion des réfractaires, les interactions ont lieu essentiellement entre le métal et la composante silice du matériau.

### 1.3 Conclusions

Nous avons vu que les réfractaires alumino-siliceux, lorsqu'ils sont utilisés dans les fours de traitement de l'aluminium fondu, subissent de nombreuses dégradations dues à des actions thermo-mécaniques, comme les impacts, l'usure et les chocs thermiques, et à la corrosion du métal liquide.

Ces réfractaires peuvent réagir chimiquement avec le métal liquide. La section suivante s'attarde sur l'attaque chimique du réfractaire par l'aluminium liquide, caractérisé par la réduction de certains composants oxydes, spécialement de la silice libre. Cette réaction se produit en raison de la très grande affinité du métal avec l'oxygène. Même si la silice se trouve sous forme de composé mullitique dans le réfractaire, le même phénomène de réduction de l'oxyde se produit mais avec une cinétique nettement plus lente.

## 2 DISSOLUTION - CORROSION

Lorsque la phase liquide est attirée dans les pores ouverts du solide, les atomes du solide vont diffuser dans le liquide.

Les phases de natures chimiques différentes ont tendance à réagir à haute température. C'est pour cette raison qu'en général, pour limiter la dissolution, le solide et le liquide, qui sont en contact, sont de même nature.

Le cas le plus simple pour décrire la dissolution pure est de considérer la réaction suivante<sup>5</sup>: Solide  $S_1$  + Liquide  $L_1 \rightarrow$  Solution  $L_2 = (S_1 + L_1)$

### 2.1 La dissolution directe et indirecte

Lors de la dissolution *directe* (appelée aussi homogène ou congruente), les atomes du solide se dissolvent directement dans le liquide sans créer de phase solide intermédiaire.

La dissolution directe est contrôlée par les réactions à l'interface. La vitesse de dissolution  $J$  (Équation 2-1) est exprimée de la façon suivante<sup>6</sup>:

$$\text{Équation 2-1} \quad J = K \left( \frac{A_c}{A_0} \right) C_m$$

avec:  $J \rightarrow$  vitesse de dissolution ( $\text{g.cm}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ )

$K \rightarrow$  constante

$A_c \rightarrow$  aire réelle du solide ( $\text{cm}^2$ )

$A_0 \rightarrow$  aire apparente du solide ( $\text{cm}^2$ )

$C_m \rightarrow$  concentration du solide dissout dans le liquide ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

L'aire apparente représente la surface du solide. Contrairement à l'aire réelle, elle ne tient pas compte des irrégularités de surface tels que les porosités et les rainures. L'aire apparente est donc inférieure à l'aire réelle.

Lorsque le solide réagit avec le liquide, un composé intermédiaire se forme. Lors de la dissolution *indirecte* (appelée aussi hétérogène ou incongruente), le composé intermédiaire se dissout dans le liquide.

Dans le cas où la cinétique de migration des produits de réaction par diffusion est plus lente que la cinétique des réactions chimiques, une couche limite riche en soluté d'épaisseur  $\delta$  se forme.

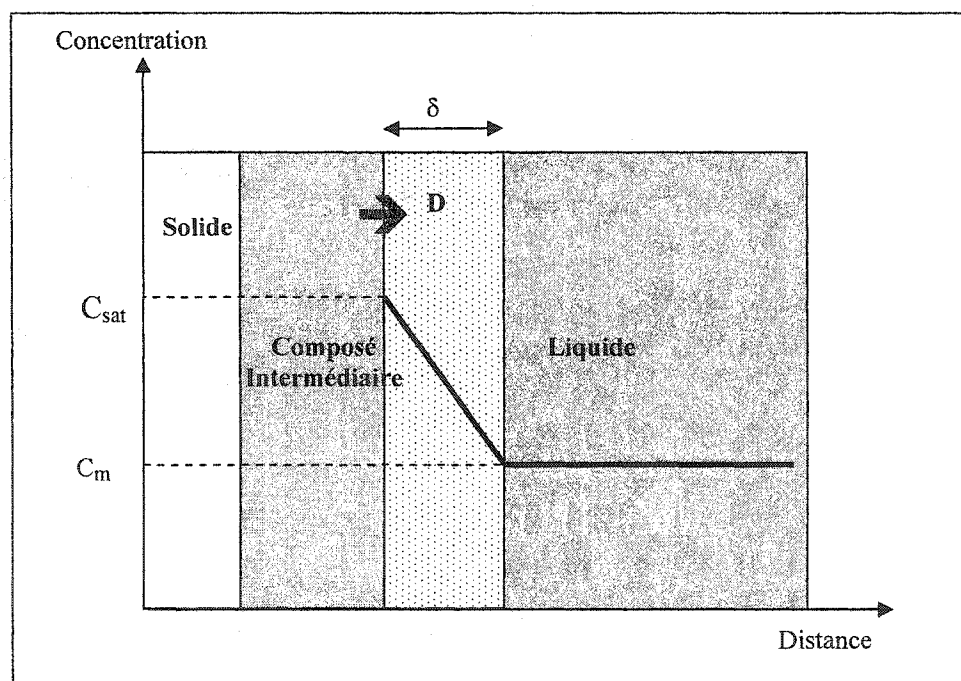


Figure 2-1 : Schématisation de la couche limite dans le cas de la dissolution indirecte (d'après Lee<sup>6</sup>)



Dans le cas de la formation d'une couche limite riche en soluté, la vitesse de dissolution peut être exprimée par la loi de Nernst :

$$\text{Équation 2-2} \quad J = \frac{D}{\delta} (C_{sat} - C_m)$$

avec J : vitesse de dissolution ( $g.cm^{-1}.sec^{-1}$ )

D : coefficient de diffusion ( $cm^2.s^{-1}$ )

$$\text{Équation 2-3} \quad D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

$\eta$  : viscosité du liquide (*poise*)

r : rayon de l'espèce diffusante (atome) (*cm*)

$\delta$  : épaisseur de la couche limite (*cm*)

$$\text{Équation 2-4} \quad \delta = \frac{C_{sat} - C_m}{\left(\frac{dc}{dy}\right)}$$

$dc/dy$  : gradient de concentration

$C_{sat}$  : concentration à saturation du solide dissout dans le liquide ( $g.cm^{-3}$ )

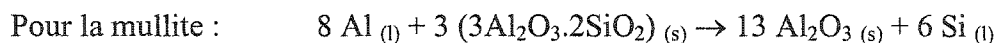
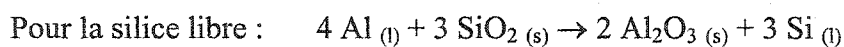
$C_m$  : concentration de la phase dissoute dans le volume de la solution ( $g.cm^{-3}$ )

## 2.2 Mécanismes de corrosion des réfractaires alumino-siliceux

Lorsqu'un réfractaire, composé de silice, est en contact avec de l'aluminium liquide, ou un de ces alliages, le métal peut pénétrer dans les pores de celui-ci et entraîner un phénomène de corrosion. La plupart des interactions entre les réfractaires alumino-siliceux et le liquide sont dues à la réduction de la silice et au transport du silicium à travers le mélange.

### 2.2.1 Cas de l'aluminium pur

En général, la corrosion des alumino-siliceux par l'aluminium liquide se résume par les deux principales réactions chimiques suivantes<sup>7,8</sup> :



La silice est soluble dans l'aluminium liquide. Elle se réduit pour former du silicium métallique solide qui se dissout dans le bain métallique. Le produit de corrosion est en général une couche d'alumine, se formant à l'interface du métal avec le réfractaire. Dans le cas où cette couche est continue et compacte, elle agit comme une barrière protectrice contre la pénétration du métal.

La réaction avec la silice libre est irréversible et se déroule avec libération d'une grande quantité d'énergie. La réduction de la silice et la formation simultanée d'alumine, sont accompagnées d'une altération de la densité du matériau. Si l'on compare les énergies libres de différentes réactions possibles au sein du matériau, seule la réaction de réduction de la silice est probable. Mais si on prend en compte l'oxydation du métal, la silice du réfractaire se trouve protégée par la couche d'oxyde formée à l'interface entre le matériau et le métal et les interactions entre la silice et l'aluminium commencent avec un certain retard.

Saiz et al.<sup>9</sup> ont démontré que la réaction entre la mullite et l'aluminium liquide est contrôlée par le taux de diffusion du silicium. Des tests ont été faits avec la technique de la goutte tombante ou *sessile drop* (3.1.2), en déposant une goutte d'aluminium liquide sur un substrat de mullite. Ils ont remarqué la présence de cristaux de silicium dans la goutte ainsi qu'un pourcentage en silicium maximum à l'interface aluminium - mullite.

Si le pourcentage en silicium dépasse la limite de solubilité dans l'aluminium (Tableau 2-1), le silicium précipite sous forme de cristaux.

*Tableau 2-1 : Solubilité du silicium dans l'aluminium*

Température (°C) de l'aluminium	Solubilité de Si dans l'aluminium (% poids)
950	42
1000	46
1050	52
1100	56

En d'autres termes, dans l'aluminium liquide à 1000°C, des cristaux de silicium vont se former dans le mélange liquide si le pourcentage de silicium dépasse 46%.

Le corindon a un volume inférieur à celui de la silice initiale. La réduction de la silice cause donc une diminution de volume ce qui permet au métal de s'infiltrer dans le réfractaire et à la réaction de se poursuivre dans le volume du matériau. Cette variation de volume au sein du matériau a été observée par Angers et al.<sup>7</sup>, lors de tests réalisés avec des tubes alumine - silice en présence d'aluminium liquide.

Si le silicium métallique formé ne se dissout pas dans le liquide, la réaction entre l'aluminium et la mullite est gouvernée par la diffusion du métal à travers la couche  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$  formée par la réaction.

Suivant le pourcentage de silicium dans le métal au moment du refroidissement, la structure de l'alliage sera différente.

Le Tableau 2-2 ainsi que la Figure 2-2 nous permettent donc de déduire le pourcentage de silicium dans le métal à l'équilibre, par observation micrographique, après refroidissement.

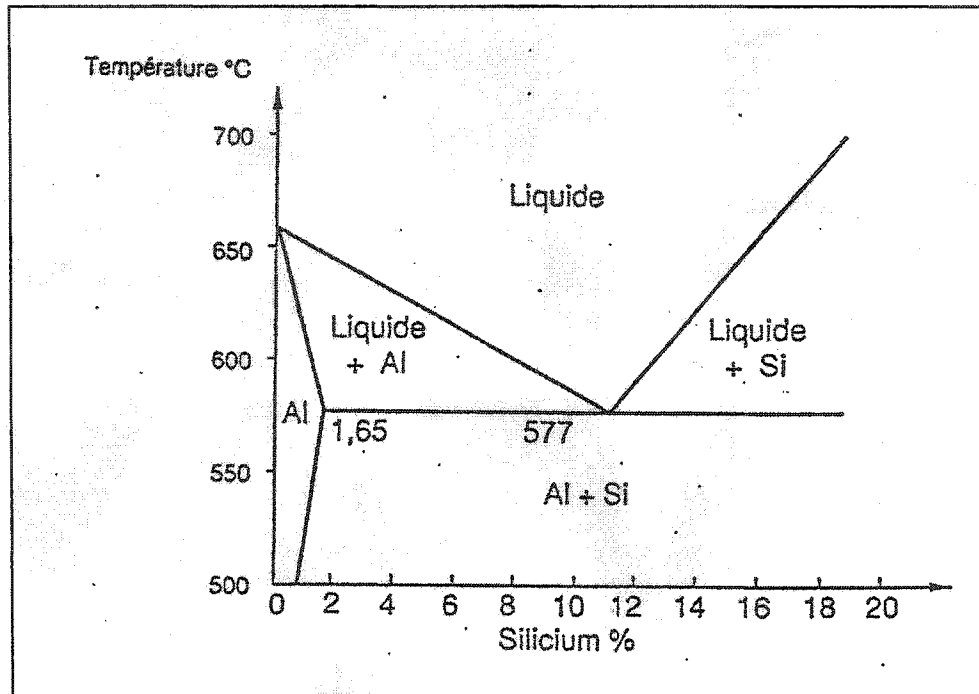


Figure 2-2 : Diagramme binaire Al-Si

Tableau 2-2 : Structure des alliages Al-Si

Pourcentage en Si	Structure
< 1% (Solution solide)	Cristaux équiaxes et homogènes
1.65% < Si < 11.7% (hypoeutectique)	Dendrites
11.7% (eutectique)	Lamelles
> 12% (hypereutectique)	Gros cristaux

### 2.2.2 Cas de l'alliage aluminium-magnésium

Dans le cas de l'alliage Al-Mg, la couche d'oxyde qui se forme à l'interface avec le réfractaire ne parvient pas à être protectrice. Cette couche d'alumine dopée plus ou moins par MgO, renferme un réseau métallique, sous forme de canaux interconnectés, qui approvisionne continuellement le front de corrosion en métal.

Les mécanismes de corrosion, par l'alliage Al-Mg, ont été les mieux décrits par Allaire<sup>10</sup> (Figure 2-3) avec le procédé DIMOX<sup>TM</sup>.

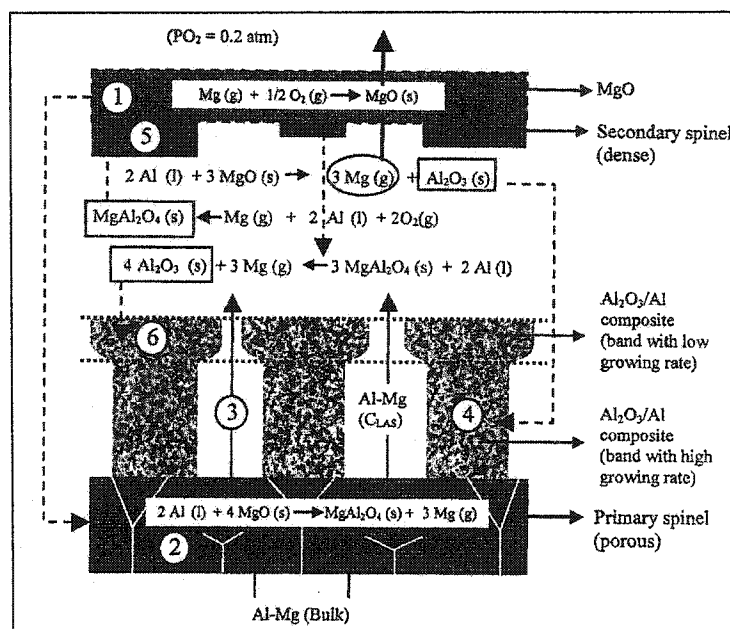
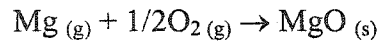


Figure 2-3 : Représentation schématique du procédé DIMOX<sup>TM</sup> (d'après Allaire<sup>10</sup>)

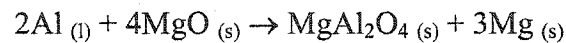
Ce procédé explique la formation de corindon par l'infiltration de l'alliage au travers d'une couche discontinue et croissante d'alumine. L'oxydation directe de l'alliage liquide avec la présence de magnésium au dessus de 1050°C est montrée schématiquement à la Figure 2-3.

Les principales étapes associées à ce mécanisme sont les suivantes :

- 1- L'évaporation du magnésium suivie de son oxydation favorise la formation d'une fine couche continue de magnésie (MgO) à l'interface métal/atmosphère :

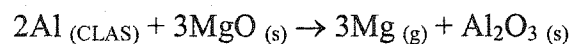


- 2- La réaction entre la couche de magnésie avec l'alliage métallique (de concentration en magnésium  $C_{\text{bulk}}$ ) conduit à la formation d'une couche de spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) primaire :



Cette couche poreuse contient des microcanaux.

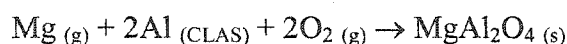
- 3- L'infiltration du métal à travers ces microcanaux conduit à une diminution de la teneur en magnésium jusqu'à la concentration  $C_{\text{LAS}}$  à laquelle les trois phases liquide, alumine, spinelle, sont en équilibre.
- 4- La réaction entre la couche de magnésie et l'alliage de concentration  $C_{\text{LAS}}$  conduit à la formation d'un composite  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  formé de cristaux discontinus d'alumine :



Cette discontinuité des cristaux est favorisée par la présence de magnésium qui abaisse la tension de surface du métal liquide et favorise leur mouillage.

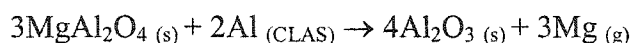
Le taux de croissance des cristaux d'alumine est contrôlé par le déplacement de la couche de magnésie vers la source d'oxygène. L'évaporation du magnésium à l'étape précédente permet ce déplacement car les vapeurs de magnésium accumulées sous la couche de magnésie atteignent une pression partielle suffisamment élevée pour fissurer l'oxyde. Les vapeurs de magnésium infiltrent les microfissures et forment de la magnésie en répétant l'étape 1. La magnésie, consommée lors de l'étape 2, est renouvelée.

- 5- La formation d'une couche dense de spinelle secondaire, sous la couche de magnésie réduit la croissance des cristaux d'alumine. Ce spinelle secondaire est formé à partir des vapeurs de magnésium dégagées lors de l'étape 2 :



La densité du spinelle secondaire est plus élevée que celle du spinelle primaire car seules les phases liquides participent à sa formation.

- 6- Décomposition du spinelle secondaire par l'alliage de concentration  $C_{\text{LAS}}$  :



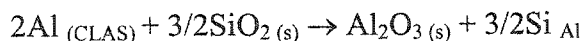
Cette réaction conduit à la formation de cristaux d'alumine au-dessus de ceux formés précédemment. Comme la cinétique de l'étape 6 est plus lente que la cinétique de l'étape 4, le taux de croissance du corindon diminue. Le métal étant resté un long temps entre les cristaux d'alumine, la croissance latérale des cristaux est favorisée.

Au cours du procédé DIMOX<sup>TM</sup>, la répétitive formation et décomposition de la couche de spinelle secondaire, selon les réactions des étapes 5 et 6, permet la répétition des étapes 3 et 6. Ceci conduit à la formation cyclique et successive de larges et fines bandes de composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al ayant une vitesse de croissance élevée et faible, respectivement.

Dans les fours de traitement de l'aluminium, l'oxydation directe du métal peut se diviser en deux phénomènes : la croissance externe et la croissance interne du corindon. Ces deux phénomènes font intervenir le même mécanisme, DIMOX<sup>TM</sup>, mais la source d'oxygène est différente. Dans le cas de la croissance externe, la source d'oxygène est l'atmosphère car le métal est directement en contact avec l'air. Dans le cas de la croissance interne, la source d'oxygène provient de la décomposition des oxydes du réfractaire.

La vitesse de croissance dans le processus de corrosion interne dépend de la température.

À basse température, la réduction de la silice contrôle la cinétique de corrosion suivant la réaction :



Dans ce cas, une plus grande continuité de nodules d'alumine en l'absence de magnésium serait responsable de la corrosion moindre.

À haute température, la cinétique de réduction de la silice étant plus élevée, la vitesse de corrosion est contrôlée par le processus le plus lent c'est-à-dire par la pénétration du métal. Avec du magnésium, une corrosion moindre peut être attribuée à la présence de la couche de spinelle qui réduirait la vitesse d'infiltration du métal.

### 2.3 Conclusions

La nature poreuse des réfractaires permet l'infiltration du métal liquide suivant une cinétique d'infiltration plus ou moins rapide. Le métal va réagir chimiquement avec les composants du réfractaire. Il va s'en suivre une dégradation interne du matériau et une chute des propriétés mécaniques.

La pénétration du métal s'accompagne souvent de réactions chimiques, qui sont différentes suivant la composition du réfractaire et la nature de l'alliage. Dans le cas des réfractaires alumino-siliceux, la corrosion, généralement associée à la réduction de la silice, dépend de la teneur en silice, de la température de réaction, de la diffusion de certaines espèces et de la capacité de pénétration du métal liquide dans le matériau.

L'infiltration d'un métal dans un milieu poreux dépend de nombreux paramètres, pas toujours connus. Les principaux sont la mouillabilité, la viscosité, la capillarité... La cinétique de pénétration est un mécanisme très complexe car aussi bien la corrosion que les lois physiques de capillarité interviennent. Les réactions chimiques ont une influence importante sur la pénétration car elles modifient directement les paramètres de la cinétique d'infiltration. Il est donc important d'étudier les différents paramètres séparément pour comprendre leur influence sur la pénétration.



### 3 PENETRATION

Les paramètres contrôlant la cinétique d'infiltration d'un réfractaire par un métal liquide sont complexes, suite aux couplages qui peuvent exister entre eux. Cependant, lorsque l'on considère l'aspect purement physique du problème, c'est-à-dire l'infiltration exempte de corrosion, le nombre de paramètres diminue sensiblement. La pénétration est essentiellement un phénomène capillaire qui dépend de la mouillabilité du métal. Ce paramètre, d'une grande importance, nous renseigne sur la capacité d'infiltration du liquide.

#### 3.1 La mouillabilité

La mouillabilité est la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface solide, en présence d'un fluide environnant. Ce concept peut être représenté en posant la goutte liquide sur un substrat solide. Le profil de la goutte sera différent suivant la nature du liquide mais aussi la nature du solide.

Afin de décrire de manière scientifique la mouillabilité, nous devons nous intéresser à l'approche thermodynamique du phénomène.

##### 3.1.1 *Fondement thermodynamique*

Les phénomènes interfaciaux dépendent essentiellement de deux paramètres qui sont la tension de surface et l'énergie de surface. Ces facteurs régissent la mouillabilité et l'infiltration du métal.

### 3.1.1.1 Énergie de surface et tension de surface

Considérons un matériau, fait à partir d'atomes sphériques ayant une section  $dA$  et un diamètre  $dL$ . Pour déplacer un atome du cœur du matériau vers la surface, une force  $dF_s$ , liée à l'énergie potentielle  $dU_s$ , est requise (Figure 3-1)<sup>11</sup>.

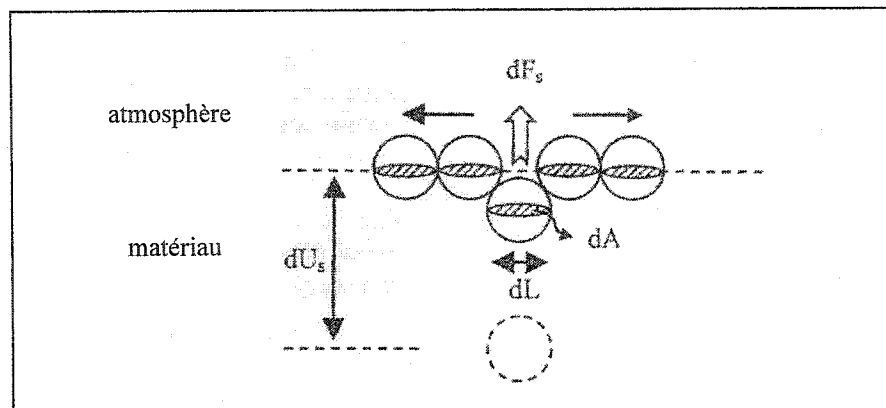


Figure 3-1 : Définition du système de base (d'après Allaire<sup>11</sup>)

L'énergie de surface,  $\gamma$ , est définie comme étant l'énergie qu'il faut fournir pour créer une unité de surface  $dA$ , exprimée en  $J/m^2$  :

$$\text{Équation 3-1} \quad \gamma = \frac{dU_s}{dA}$$

De même, la tension de surface,  $\sigma$ , est définie comme étant le travail qu'il faut fournir pour augmenter l'aire d'une quantité élémentaire  $dA$ , exprimé en  $N/m$  :

$$\text{Équation 3-2} \quad \sigma = -\frac{dF_s}{dL}$$

Les concepts de tension de surface et d'énergie de surface ne sont pas toujours distingués dans la littérature. La tension de surface d'un liquide est une propriété bien définie et mesurable, alors que l'énergie libre de surface d'un liquide est une quantité abstraite qui dépend du choix de la surface de séparation la définissant.

Comme dans le cas des liquides, les atomes dans la couche de surface d'un solide subissent un déséquilibre des forces, dû à leur environnement asymétrique, ce qui donne naissance à un phénomène analogue à la tension de surface des liquides. Cependant, à cause de la mobilité plus limitée des atomes dans les solides, cette tension n'est ni isotrope, ni uniforme.

Dans le cas des liquides, la tension de surface et l'énergie de surface sont égales, ce qui n'est pas le cas pour les solides. En effet, l'énergie de surface est supérieure à la tension de surface car le solide est soumis à un cisaillement. De ce fait, des abus de langages peuvent être faits en exprimant l'énergie de surface en N/m.

L'énergie  $dU_s$  est une composante de l'énergie totale du système  $dU$  (Figure 3-2), définie par l'Équation 3-3 et les Équations 3-4:

Équation 3-3 
$$dU = dU_s + dU_v + dU_T + dU_c$$

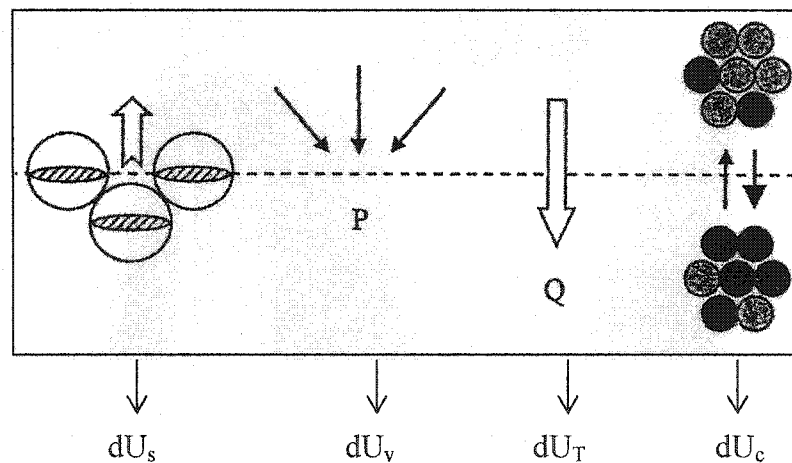


Figure 3-2 : Composantes de l'énergie totale du système (d'après Allaire<sup>11</sup>)

Équations 3-4 
$$\left\{ \begin{array}{l} dU_s = \gamma dA \\ dU_v = -PdV \\ dU_T = TdS \\ dU_c = \sum \mu_i dn_i \end{array} \right.$$

Le terme  $dU_v$  provient de la variation de volume  $dV$  à l'interface, due à l'action de la pression appliquée  $P$ . Le terme  $TdS$  provient de la variation d'entropie  $dS$ , due au flux de chaleur à travers l'interface. Les échanges chimiques sont rassemblés dans le terme  $dU_c$ . En prenant en compte la définition de l'énergie libre d'Helmoltz  $F$  à l'interface et en considérant une température et un volume constant à l'équilibre, l'énergie de surface peut s'exprimer comme suit<sup>12, 13</sup>:

$$\text{Équations 3-5} \quad \left\{ \begin{array}{l} dF = dU - d(TS) \\ dF = (\gamma dA - PdV + \sum \mu_i dn_i + TdS) - d(TS) \\ dF = \gamma dA = dU_s \end{array} \right.$$

$$\text{Équation 3-6} \quad \Rightarrow \gamma = \left( \frac{dF}{dA} \right)_{T, V, n_i}$$

La même démonstration peut être faite à partir de l'énergie libre de Gibbs :

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) \\ \text{Équations 3-7} \quad dG &= d(U + PV) - d(TS) \\ dG &= -SdT + VdP + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \end{aligned}$$

L'énergie de surface peut donc s'exprimer comme suit :

$$\text{Équation 3-8} \quad \Rightarrow \gamma = \left( \frac{dG}{dA} \right)_{T, P, n_i}$$

### 3.1.1.2 Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion,  $W_{sl}$ , est le travail nécessaire pour séparer le liquide du solide sur une unité de surface de contact. C'est donc une mesure de la force de liaison entre les deux phases. Il est exprimé en fonction des énergies de surface du système solide - liquide - gaz<sup>14</sup>.

$$\text{Équation 3-9} \quad W_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl}$$

avec  $\gamma_{sl}$  : énergie de surface solide - liquide

$\gamma_{sg}$  : énergie de surface solide - gaz

$\gamma_{lg}$  : énergie de surface liquide - gaz

Le travail d'adhésion peut aussi s'exprimer en fonction de l'angle de mouillage  $\theta$  (Figure 3-3).

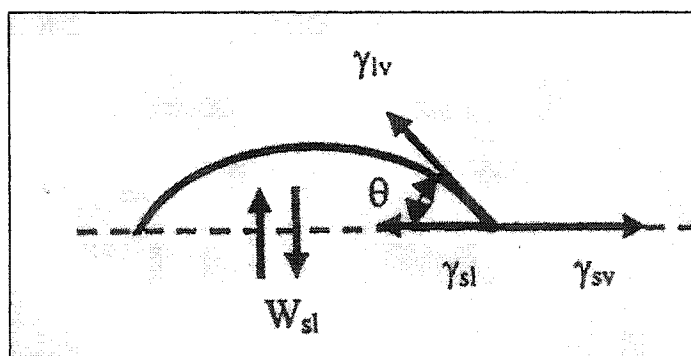


Figure 3-3 : Travail d'adhésion

L'angle de mouillage est l'angle de contact entre le solide et le liquide. Il appartient à l'intervalle  $[0, \pi]$  et est le critère le plus couramment utilisé pour déterminer le degré de mouillabilité d'un liquide.

### 3.1.2 Liquide mouillant - non mouillant

La mouillabilité d'un solide par un liquide est définie par la valeur de l'angle de contact  $\theta$ .

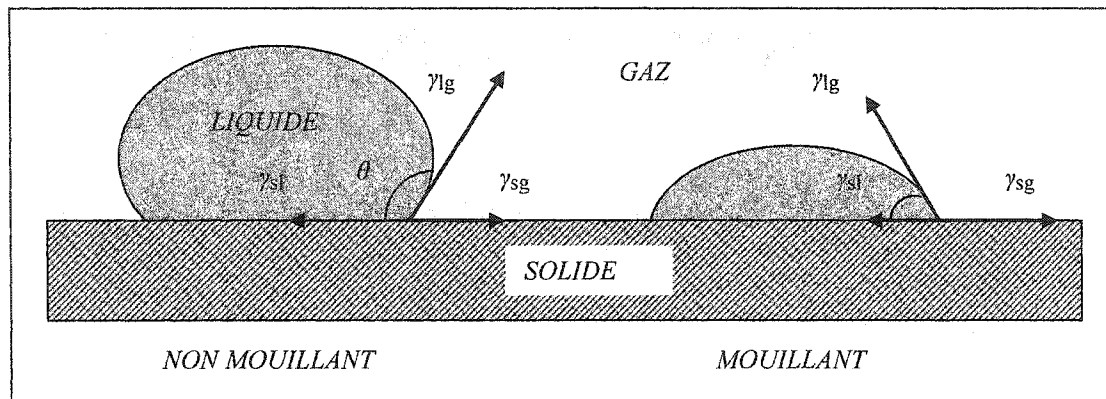


Figure 3-4 : Configuration d'un liquide mouillant et non mouillant

Cet angle peut s'exprimer par l'Équation 3-10, grâce aux trois énergies de surface du système (Figure 3-4)<sup>13, 14</sup> :

$$\text{Équation 3-10} \quad \cos \theta = \frac{(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lg}}$$

On en déduit l'expression du travail d'adhésion :

$$\text{Équation 3-11} \quad W_{sl} = \gamma_{lg} (1 + \cos \theta)$$

L'Équation 3-10 a d'abord été introduite par Young en 1805, sur la base d'une approche mécanistique. Elle a par la suite été démontrée, par la thermodynamique, par Gibbs puis plus récemment par Johnson en 1993<sup>15</sup>.

Un liquide est défini comme mouillant si son angle de contact avec le solide est inférieur à  $90^\circ$ , ou encore que  $\cos \theta > 0$ . De même, un liquide est défini comme non mouillant si l'angle de contact  $\theta$  est supérieur à  $90^\circ$ , ou encore que  $\cos \theta < 0$ .

Autrement dit, lorsque le liquide mouille le solide, il s'étale pour minimiser l'interface solide - gaz. L'énergie de surface solide - gaz étant grande, le système cherche à minimiser cette interface pour minimiser son énergie totale. De même, lorsque le liquide ne mouille pas le solide, il forme une goutte ronde pour minimiser l'interface solide - liquide afin de diminuer son énergie totale.

Plusieurs paramètres peuvent affecter la valeur de l'angle de mouillage, comme la rugosité, la propreté et l'hétérogénéité des surfaces, la pureté et la composition du liquide, le temps et la température. Rivolet et al.<sup>16</sup> ont mis en évidence l'effet de la rugosité sur les valeurs de l'angle de contact, avec la méthode d'immersion - émergence.

La valeur de  $\theta$  diminue de manière générale au cours du temps et lorsque la température augmente. Shen<sup>17</sup> a conclu, suite à des expériences effectuées avec de l'aluminium liquide sur un substrat d'alumine, que cette évolution dépend, en fait, de la température et de l'oxydation du métal. La diminution de la valeur de l'angle proviendrait des réactions entre l'alumine et l'aluminium. Le temps nécessaire pour atteindre une valeur constante de l'angle dépend lui aussi de la température. Les mêmes observations ont été faites par Saiz<sup>18</sup>, par la méthode de la goutte tombante (Cf section 3.1.2), en déposant une goutte d'aluminium sur un substrat d'alumine (Figure 3-5, Figure 3-6).

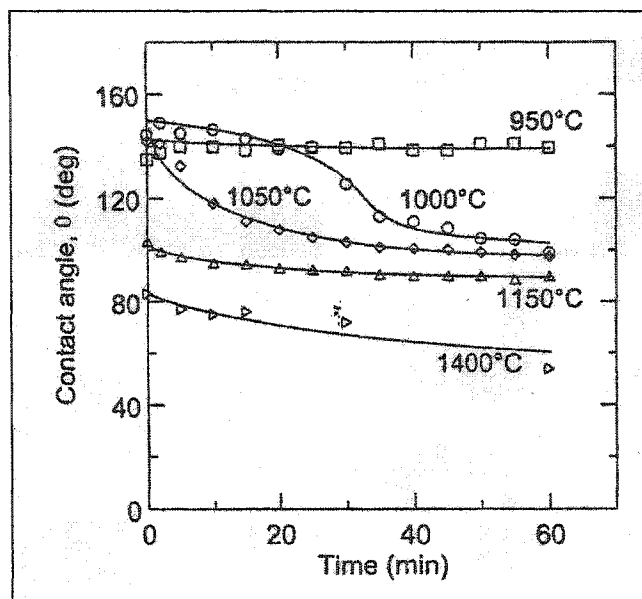


Figure 3-5 : Évolution de l'angle de mouillage en fonction du temps (d'après Saiz<sup>18</sup>)

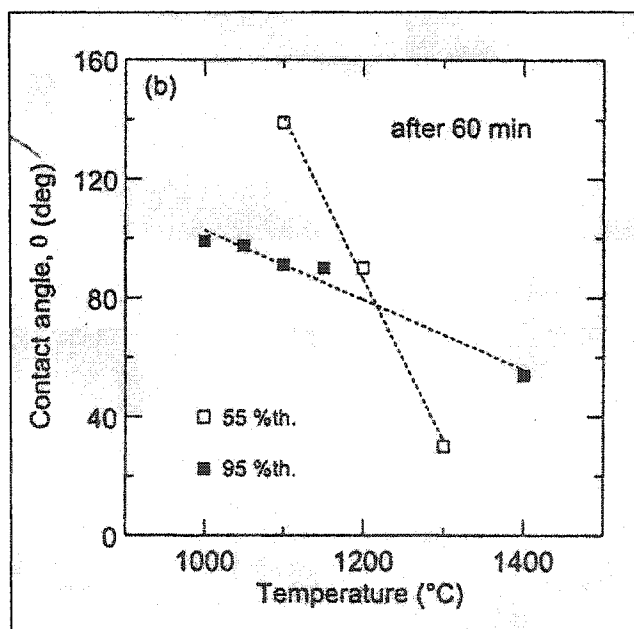


Figure 3-6 : Évolution de l'angle de mouillage en fonction de la température (d'après Saiz<sup>18</sup>)

La mesure de l'angle de mouillage pose beaucoup de problèmes : on trouve souvent dans la littérature une différenciation entre l'angle apparent mesuré et l'angle



réel. Il faut aussi poser le problème de l'hystérésis de l'angle de mouillage suivant une évolution incrémentale de l'interface, lorsque les mesures de l'angle sont effectuées en dynamique. Ce phénomène permet d'affirmer qu'il n'existe pas une valeur de l'angle de contact mais tout un intervalle  $[\theta_R, \theta_A]$ .  $\theta_R$ , appelé l'angle de retrait, correspond à la stabilisation de l'angle lorsque l'on diminue le volume d'une goutte posée horizontalement, alors que  $\theta_A$ , appelé l'angle d'avancée, correspond à la stabilisation de l'angle de mouillage lorsque l'on augmente le volume d'une goutte posée horizontalement. Lorsque les mesures de l'angle sont effectuées en statique, la valeur de l'angle de contact correspond à celle de  $\theta_A$ .

La méthode de mesure de l'angle de mouillage se fait en général par la méthode de la goutte tombante comme le montre la Figure 3-7.

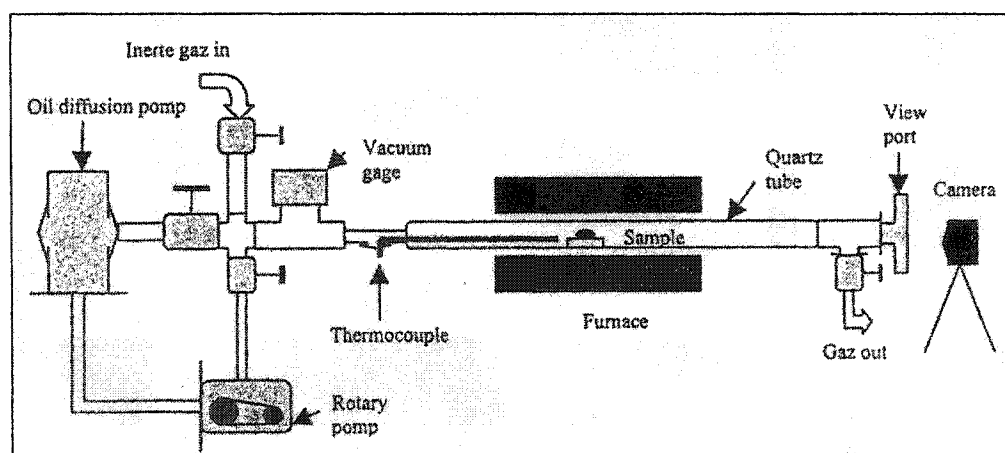


Figure 3-7 : Montage de la goutte tombante (d'après Allaire<sup>11)</sup>)

Cette méthode statique, nous permet de visionner la forme de la goutte (Figure 3-8), et d'en déduire la valeur de l'énergie de surface,

Équation 3-12 
$$\gamma = \frac{1}{2} g Z^2 \left( \frac{1.641 X}{1.641 X + Z} \right)$$

X et Z étant des paramètres géométriques (Figure 3-8) et g l'accélération.

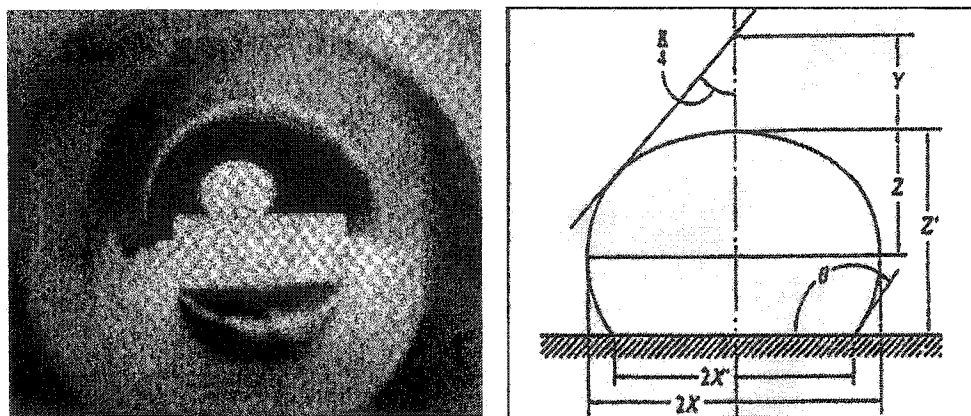


Figure 3-8 : Exemple d'une goutte d'aluminium sur un substrat d'alumine avec représentation schématique (d'après Allaire<sup>11</sup>)

D'autres méthodes sont utilisées pour calculer les énergies de surface et les angles de mouillage. On compte parmi les plus importantes, la méthode des anneaux de DuNouy et la méthode de l'immersion et émergence<sup>16</sup>. Ces deux méthodes sont représentées à la Figure 3-9 et à la Figure 3-10.

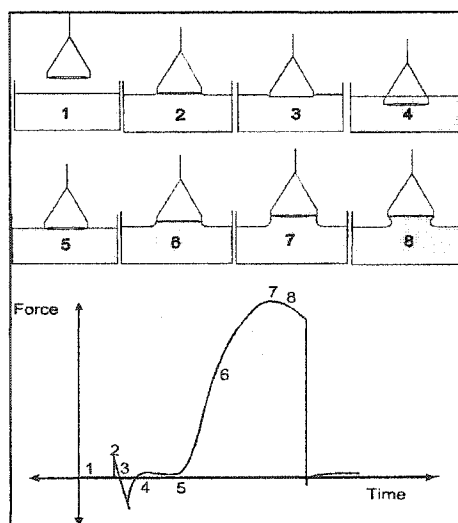


Figure 3-9 : Méthode des anneaux de DuNouy (d'après Rivolet<sup>16</sup>)

La méthode des anneaux de DuNouy est une méthode statique qui permet de déterminer une seule valeur d'angle,  $\theta_A$ . La méthode d'immersion - émergence est une

méthode dynamique. Cette méthode a donc l'avantage de déterminer les deux valeurs extrêmes de l'angle de mouillage, c'est-à-dire  $\theta_A$  et  $\theta_R$ .

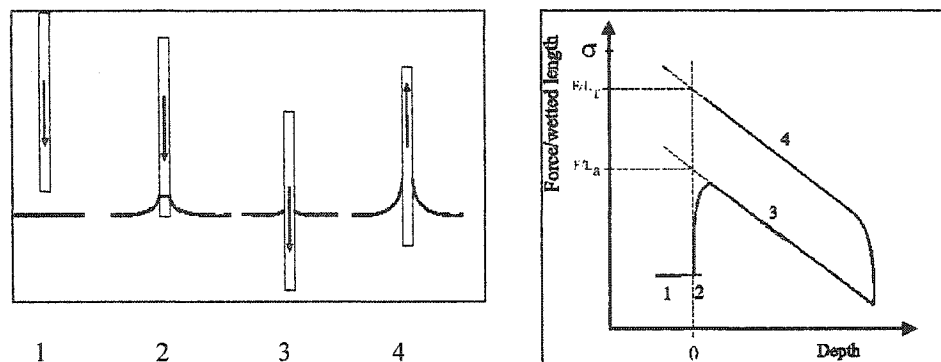


Figure 3-10 : Méthode de l'immersion - émergence (d'après Rivolet<sup>16</sup>)

Les deux méthodes sont basées sur la mesure de la force maximale qu'il faut fournir pour sortir l'anneau ou la plaque. De cette force on peut en déduire la valeur de l'angle de mouillage.

### 3.1.3 Mouillage réactif

Lorsque le substrat réagit avec le liquide on parle de mouillage réactif. Dans ce cas la loi de Young fait intervenir la contribution de l'énergie libre de réaction  $\Delta G_R$ <sup>19,20</sup> :

$$\text{Équation 3-13} \quad \gamma_{sg} - \left( \gamma_{sl} + \frac{\Delta G_R}{dA_s dt} \right) \geq \gamma_{lg} \cos \theta$$

L'énergie libre de la réaction, qui doit être négative pour que la réaction ait lieu, contribue à favoriser le mouillage. La goutte s'étend au cours du temps. Le liquide se trouve constamment en contact avec du substrat qui n'a pas réagi, ce qui permet à l'énergie libre de la réaction d'agir continuellement sur le mouillage. De ce fait, l'angle de mouillage change aussi continuellement avec le temps.

L'avancée du liquide sur le substrat se fait à la même vitesse que celle de la réaction. Mortensen et al.<sup>21</sup> ont montré que le mouillage réactif est contrôlé par la réaction et la diffusion des produits de réaction. Yost<sup>20</sup> a mis au point deux modèles, suivant si la vitesse d'avancée du liquide dépend de la diffusion ou de la vitesse de réaction. Dans le cas où la réaction contrôle l'avancée du liquide, l'évolution du mouillage en fonction du temps a un profil linéaire. Dans le cas où la diffusion contrôle l'avancée du liquide, le profil est parabolique. Mortensen et al.<sup>21</sup> ont aussi démontré que si la réaction est exothermique, il y a un changement de chaleur significatif au point triple, ce qui affecte la capillarité.

### 3.1.4 Cas particulier de l'aluminium liquide

Afin de comprendre les interactions entre le métal et le réfractaire, il est important de connaître certaines caractéristiques et propriétés directement liées à l'aluminium liquide.

La tension de surface de l'aluminium dépend de la température et des éléments d'alliage. Une valeur absolue de la tension de surface de l'aluminium pur sous n'importe quelle atmosphère est difficile à obtenir. La Figure 3-11 donne l'évolution de la tension de surface en fonction de la température pour l'aluminium pur.

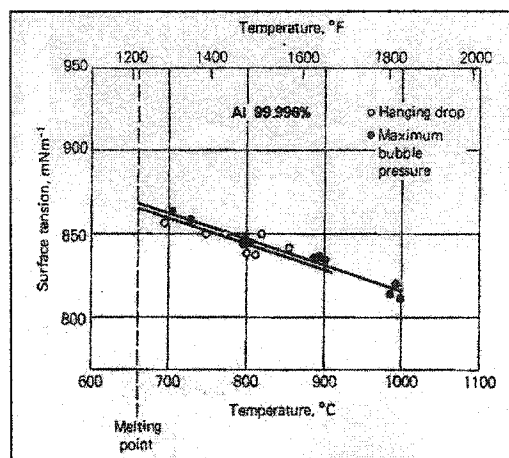


Figure 3-11 : Évolution de la tension de surface de l'aluminium pur en fonction de la température (d'après Horn<sup>22</sup>)

Ces valeurs ont été obtenues par deux méthodes de mesure différentes, par sessile drop et par la méthode de la bulle maximale<sup>22</sup>.

La tension de surface diminue linéairement lorsque la température augmente, avec une valeur maximale au point de fusion de l'aluminium. Les éléments d'alliage peuvent faire augmenter, diminuer ou ne pas influencer la valeur de la tension de surface. La plupart des éléments diminue la valeur des mesures mais certains éléments comme Se, Te et Ge, tendent à augmenter la valeur de la tension de surface. L'effet de quelques éléments d'alliage est montré à la Figure 3-12.

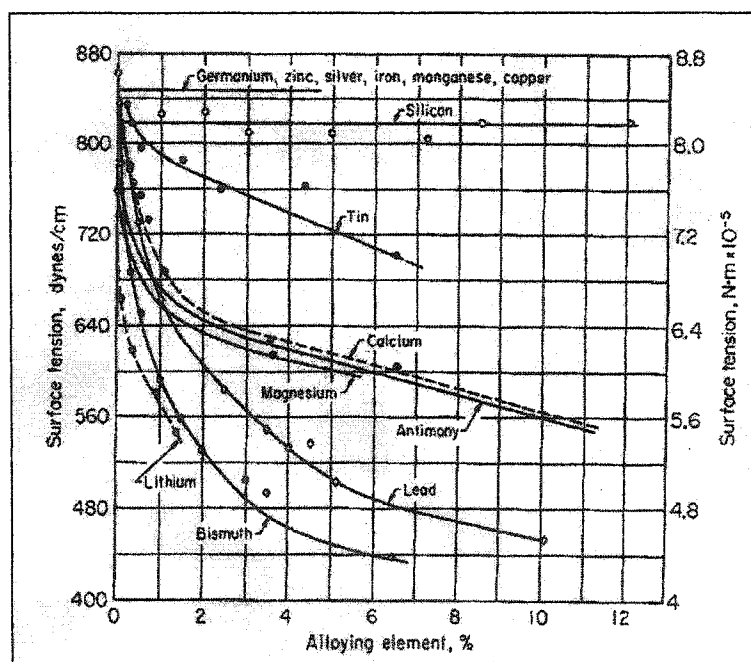


Figure 3-12 : Effet des éléments d'alliage sur la tension de surface de l'aluminium pur à 700°C et 740°C sous argon (d'après Horn<sup>22</sup>)

Lorsque la tension de surface diminue, le mouillage est favorisé. Les conditions nécessaires pour avoir une bonne mouillabilité consistent à rajouter certains éléments d'alliage au métal pur, comme le magnésium, et à travailler à haute température pour diminuer la tension de surface du métal. Le tableau suivant donne quelques valeurs de

l'angle de mouillage en fonction de la température pour l'aluminium pur. Ces valeurs ont été obtenues sous argon en posant une goutte d'aluminium pur sur un substrat de saphir.

*Tableau 3-1 : Valeur de l'angle de contact en fonction de la température, pour l'aluminium pur*

Température (°C)	Angle de contact (°)
700	139 (±5)
900	118 (±5)
1170	70 (±5)

Comme peuvent le montrer les valeurs du Tableau 3-1, l'aluminium liquide est considéré comme un liquide non mouillant à basse température. À haute température son comportement change. L'aluminium est mouillant à 1170°C car son angle de contact est inférieur à 90°.

Sachant que l'angle de contact dépend fortement du temps et de la température, il est préférable de prendre ces valeurs comme exemples et non comme valeurs exactes.

### 3.2 Lois de capillarité

La capillarité est reliée à la notion de mouillabilité.

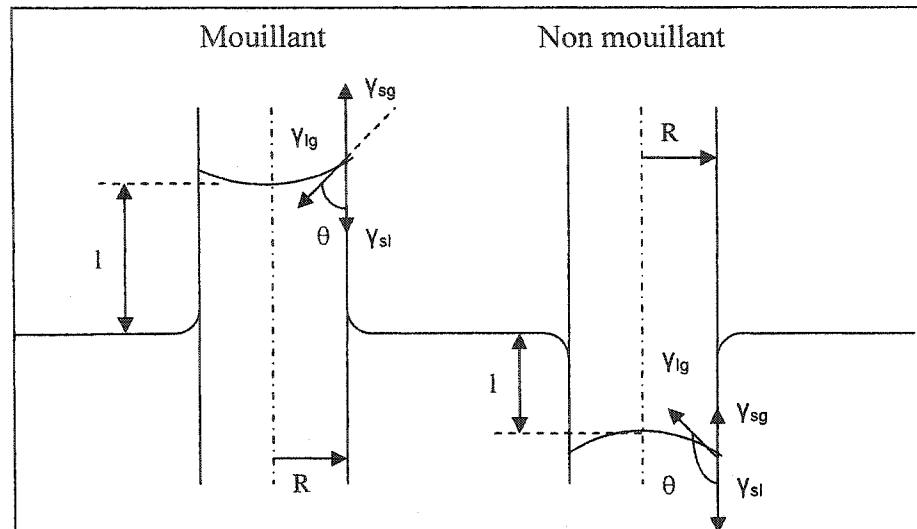


Figure 3-13 : Modélisation de la pénétration d'un liquide mouillant et non mouillant dans un capillaire (d'après Allaire<sup>11</sup>)

La pénétration d'un liquide dans un capillaire est modélisée à la Figure 3-13. L'infiltration du liquide dépend de la mouillabilité<sup>11</sup>.

#### 3.2.1 Cas d'un liquide mouillant

Lorsqu'un liquide mouillant se trouve en contact avec un pore, représenté par un cylindre parfait, celui-ci pénètre spontanément ( $\Delta P > 0$ ) par succion, sous une profondeur  $l$  (Figure 3-14).

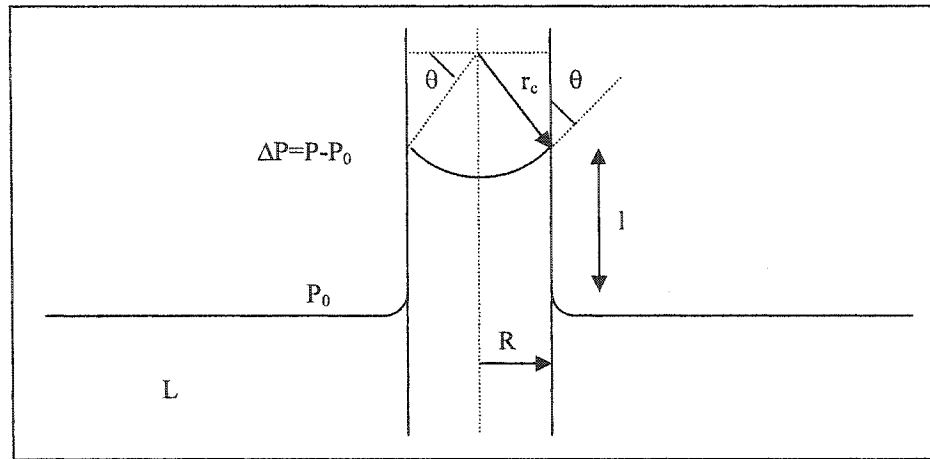


Figure 3-14 : Configuration géométrique d'un liquide mouillant dans un pore (d'après Allaire<sup>11</sup>)

En utilisant la loi de Young (Équation 3-10), on établit une expression de la différence de pression à l'interface liquide - gaz en fonction de l'angle de mouillage :

$$\text{Équation 3-14} \quad \Delta P = \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{R}$$

En combinant cette équation avec l'expression de la pression exercée par la force de gravité sur une colonne de fluide de longueur  $l$  ( $\Delta P = \rho g l$ ), on obtient la loi de capillarité, aussi appelée loi de Jurin :

$$\text{Équation 3-15} \quad l = \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{\rho g R}$$

La loi de capillarité<sup>23</sup> donne la profondeur de pénétration  $l$  du liquide dans un capillaire vertical de rayon  $R$ . Les deux contributions au transport de matière sont la force de gravité et la force capillaire.



### 3.2.2 Cas d'un liquide non mouillant

Lorsque le liquide est non mouillant, l'énergie de surface recouvrant le liquide devient supérieure à l'énergie de la surface en contact avec l'atmosphère. L'angle  $\theta$  est alors supérieur à  $90^\circ$  et son cosinus est négatif. Selon l'Équation 3-14, il se produit une augmentation de pression à la surface du liquide et la pénétration spontanée dans le tube n'est plus possible ( $\Delta P < 0$ ): la loi de capillarité ne sert plus à décrire la pénétration. En réalité, elle ne donne plus que la valeur négative de la distance de rejet du liquide si le tube est immergé (Figure 3-13). Pour qu'il y ait pénétration, une pression supplémentaire doit être appliquée sur le liquide, pour compenser cette hausse de pression superficielle. La pression  $\Delta P_e$  (positive) à exercer, pour le tube capillaire de rayon  $R$ , est donc :

$$\text{Équation 3-16} \quad |\Delta P_e| \geq \left| \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{R} \right|$$

De plus, si la pression supplémentaire est juste suffisante pour qu'il y ait pénétration dans le tube de rayon  $R$ , elle ne le sera pas pour un tube de rayon inférieur, dans lequel la hausse de pression superficielle sera plus importante. On peut alors définir, grâce à l'angle de mouillage, un rayon maximal  $R_{\max}$  du tube capillaire pour éviter la pénétration :

$$\text{Équation 3-17} \quad R_{\max} = \left| \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{\Delta P_e} \right|$$

Le modèle des pores assimilés à un réseau de tubes capillaires est souvent utilisé pour étudier l'infiltration des structures poreuses, tels les réfractaires, par un métal liquide.

### 3.3 La cinétique de pénétration

Nous avons déjà vu que le transport de matière liquide, dans les pores idéalisés, faisait intervenir, par l'intermédiaire de la loi de capillarité, deux paramètres : la mouillabilité et la gravité. Deux paramètres sont aussi à prendre en considération : la viscosité du liquide et la pression métallostatique.

#### 3.3.1 La viscosité

Si l'on considère le flux d'un fluide dans un capillaire horizontal, le débit volumique peut s'exprimer selon l'équation de Hagen Poiseuille<sup>23, 24, 25</sup> :

$$\text{Équation 3-18} \quad \frac{dV}{dt} = \frac{\pi R^4 dP}{8\eta l}$$

Dans cette équation, la gravité est négligée car le capillaire est horizontal. Il n'y a pas de changement de l'énergie potentielle, la contribution de la force de pesanteur est donc nulle.  $dV$  est le volume du liquide qui parcourt une longueur  $l$  dans un capillaire de rayon  $R$  en un temps  $dt$ .  $\eta$  est la viscosité du liquide et  $dP$  est la différence de pression qui se crée à la surface du liquide dans le capillaire.

En considérant que le débit volumique est égal à la vitesse du fluide multipliée par la surface du tube, on peut écrire l'équation suivante :

$$\text{Équation 3-19} \quad \frac{dV}{dt} = \frac{dl}{dt} \times \pi R^2$$

En combinant l'Équation 3-14 et l'Équation 3-19, on en déduit la vitesse de pénétration du liquide, en considérant un liquide mouillant :

$$\text{Équation 3-20} \quad \frac{dl}{dt} = \frac{R\gamma_{lg} \cos \theta}{4\eta l}$$

Après intégration, la longueur d'infiltration du liquide dans le pore peut s'exprimer en fonction du temps, en négligeant la gravité. Ces équations ne tiennent pas compte de la résistance de l'air qui peut ralentir la pénétration.

$$\text{Équation 3-21} \quad l = \left( \frac{R\gamma_{lg} \cos \theta}{2\eta} \right)^{1/2} t^{1/2}$$

Cette équation est valable si on suppose que  $R$ ,  $\gamma_{lg}$ ,  $\theta$  et  $\eta$  sont des constantes. Si le liquide est de l'aluminium liquide infiltrant un réfractaire, les paramètres cités ne sont pas constants car l'infiltration du métal est accompagnée de réactions chimiques, avec production de nouvelles espèces chimiques. Il s'ensuit un changement des propriétés physiques et l'équation de la profondeur de pénétration n'est alors plus valide.

### 3.3.2 La pression métallostatique

La présence d'un bain de métal liquide peut influencer l'infiltration du métal par l'action de la pression qu'exerce le bain sur la paroi du réfractaire. Pour simplifier les calculs théoriques, Les pores sont assimilés à des capillaires de section identique.

La pression exercée par le bain est donnée par Bernoulli en faisant un bilan d'énergie :

$$\text{Équation 3-22} \quad \Delta P_b = \frac{1}{2} \rho (v_2^2 - v_1^2) + \rho g (z_2 - z_1)$$

où les indices 1 et 2 font référence respectivement aux sections d'entrée et de sortie du tube capillaire.

Si l'on suppose que la contribution cinétique de cette pression est négligeable, la pression exercée par le bain sur la paroi provient alors seulement de son propre poids.

Soit  $h_0$  la hauteur du bain et  $h$  la position du pore par rapport au fond du bain (Figure 3-15)<sup>26</sup>. On a donc :

Équation 3-23  $\Delta P_b = \rho g (h_0 - h)$

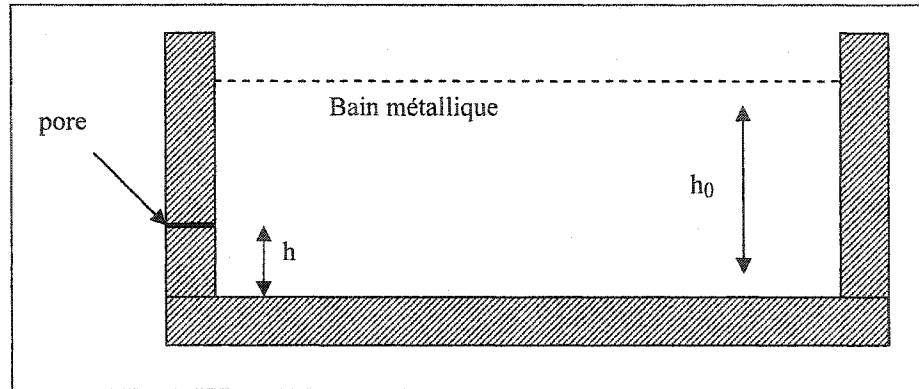


Figure 3-15 : Position d'un pore par rapport au bain métallique (d'après Gaubert<sup>26</sup>)

### 3.3.3 Le cas général

Considérons maintenant le cas général, où la direction d'écoulement du liquide dans le tube fait un angle  $\beta$  avec la direction de la force de pesanteur (Figure 3-16).

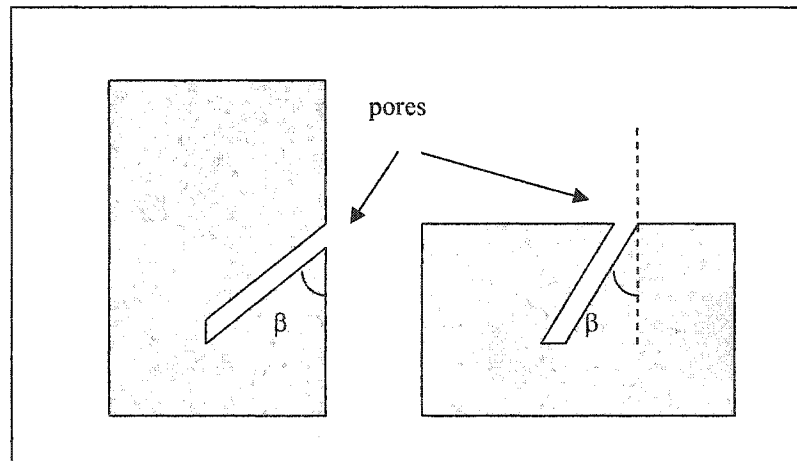


Figure 3-16 : Exemple de position d'un pore par rapport à la paroi (d'après Gaubert<sup>26</sup>)

Reprenons encore une fois l'équation de Hagen Poiseuille en faisant intervenir la contribution de la pesanteur avec l'orientation du pore :

$$\text{Équation 3-24} \quad \frac{dV}{dt} = \pi \left( \frac{\Delta P}{l} + \rho g \cos \beta \right) \frac{R^4}{8\eta}$$

Si on considère un pore horizontal, c'est-à-dire  $\beta = 0$ , on retrouve l'Équation 3-18.

Si on rajoute à cette expression la contribution due à la pression du bain métallique, on obtient l'équation suivante :

$$\text{Équation 3-25} \quad \frac{dV}{dt} = \pi \left( \frac{\Delta P}{l} + \frac{\rho g (h_0 - h)}{l} + \rho g \cos \beta \right) \frac{R^4}{8\eta}$$

Comme précédemment, la chute de pression peut être substituée par la contribution des forces de capillarité, en considérant un liquide mouillant :

$$\text{Équation 3-26} \quad \frac{dl}{dt} = \left( \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{Rl} + \frac{\rho g (h_0 - h)}{l} + \rho g \cos \beta \right) \frac{R^2}{8\eta}$$

Si on pose :

$$\text{Équations 3-27} \quad \begin{cases} K_c = \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{R} \\ K_p = \rho g (h_0 - h) \\ K_g = \rho g \cos \beta \\ K_v = \frac{R^2}{8\eta} \end{cases}$$

avec  $K_c$  la contribution de la capillarité,  $K_p$  la contribution de la pression métallostatique,  $K_g$  la contribution de la gravité et  $K_v$  la contribution de la viscosité. La contribution de la pression métallostatique joue le rôle de pression additionnelle ce qui permet au liquide de pénétrer par capillarité même si celui-ci n'est pas mouillant, pour un rayon de pore  $R > R_{\max}$ .

L'Équation 3-26 devient donc :

$$\text{Équation 3-28} \quad \frac{dl}{dt} = \left( \frac{K_c + K_p}{l} + K_g \right) K_v$$

Après intégration de cette équation, en négligeant la contribution de la gravité, on obtient l'expression de la longueur de pénétration  $l$  en fonction du temps  $t$  :

$$\text{Équation 3-29} \quad l = \sqrt{2(K_c + K_p)K_v t}$$

Si on néglige la contribution  $K_p$ , l'expression devient identique à l'Équation 3-21.

L'Équation 3-29 définit la loi générale de pénétration, donnant le temps  $t$  nécessaire pour que la pénétration dans le tube capillaire se fasse sous la profondeur  $l$ .

Cette loi générale a été démontrée par Kevorkijan<sup>27</sup>, par des tests de pénétration d'aluminium pur dans des préformes céramiques. La Figure 3-17 montre ainsi une évolution en racine de temps comme le laisse prétendre la loi générale.

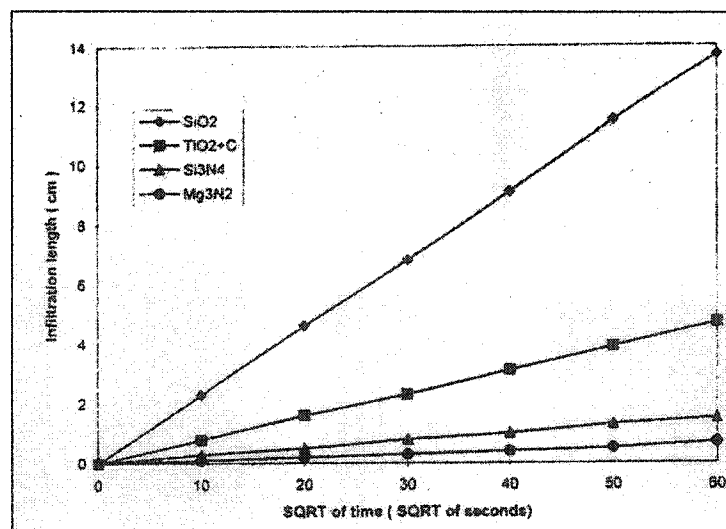


Figure 3-17 : Distance de pénétration en fonction du temps de diverses céramiques (d'après Kevorkijan<sup>27</sup>)

Si le liquide n'est pas mouillant, les forces capillaires seront opposées à l'action de pénétration. Il est alors nécessaire de produire une pression extérieure, afin de forcer le liquide à pénétrer dans le capillaire. Dans le cas de la loi générale de pénétration, la pression exercée par le bain de métal liquide sur la paroi de réfractaires peut se substituer à cette pression extérieure.

La condition pour que le liquide pénètre est que le rayon des capillaires soit supérieur à  $R_{\max}$  (Équation 3-17). Si la pression extérieure correspond à la pression exercée par le bain, on trouve la condition de pénétration pour un liquide non mouillant, dans le cas de la loi générale :

$$\text{Équation 3-30} \quad R > \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{\rho g (h - h_0)}$$

Le métal va pénétrer sur une certaine longueur si la force de pesanteur s'oppose à l'écoulement du liquide, ou bien va pénétrer indéfiniment si la force de pesanteur promeut l'écoulement du fluide. Lorsque la force de pesanteur s'oppose à l'écoulement du liquide, la pénétration peut se traduire par :

$$\text{Équation 3-31} \quad \frac{dl}{dt} > 0$$

Ou encore,

$$\text{Équation 3-32} \quad \frac{K_c + K_p}{l} + K_g > 0$$

Soit,

$$\text{Équation 3-33} \quad l < \frac{K_c + K_p}{K_g}$$

Cette expression est la condition de pénétration, donnant la profondeur de pénétration maximale dans le cas où le métal doit s'élever pour s'écouler. Cette condition est importante dans le cas où la pression exercée par le bain compense juste assez la pression capillaire pour un liquide non mouillant.

Les précédents calculs ont été faits en considérant un capillaire. Dans le cas concret, le métal s'infiltré au travers les pores du réfractaire. Ces pores peuvent être considérés comme un ensemble de capillaires. De ce fait, un paramètre important à mentionner est la tortuosité des capillaires. Il faut donc introduire la notion de perméabilité qui prend en compte les irrégularités des pores.

La perméabilité  $k$  ( $m^2$ ) est décrite par la loi de Darcy<sup>28</sup> :

$$\text{Équation 3-34} \quad q = \frac{k}{\eta} \left( \frac{dP}{l} \right)$$

Avec  $q$ , le débit par unité de surface et  $dP$  la chute de pression sur la distance  $l$ . Si on considère un réseau de  $n$  capillaires :

$$\text{Équation 3-35} \quad n \left( \frac{dV}{dt} \right) = \frac{k}{\eta} \times \frac{dP}{l}$$

En combinant l'Équation 3-19 avec l'Équation 3-35, on obtient, en ne considérant que la contribution capillaire :

$$\text{Équation 3-36} \quad n\pi R_m^2 \frac{dl}{dt} = \frac{k}{\eta l} \left( \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{R} \right)$$

Deux rayons sont distingués dans ce cas,  $R_m$  est la moyenne des rayons des capillaires et  $R$  est le rayon qui détermine quelle pression est nécessaire pour faire avancer le front de pénétration. Une relation simple pour décrire le coefficient de perméabilité  $k$  est la suivante<sup>25</sup> :

$$\text{Équation 3-37} \quad k = \frac{p^3}{TA^2}$$

Où  $p$  représente la porosité,  $A$  la surface et  $T$  la tortuosité. La tortuosité est définie comme étant le rapport entre la distance réelle d'écoulement sur la distance effective de l'écoulement.



Si on considère une section de  $n$  capillaires parallèles, l'interconnectivité entre les pores est nulle et les paramètres  $p$  et  $A$  peuvent être remplacés par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Équations 3-38} \quad p &= n\pi R_m^2 \\ A &= 2n\pi R_m \end{aligned}$$

En combinant les équations précédentes, on obtient l'expression suivante :

$$\text{Équation 3-39} \quad \frac{dl}{dt} = \frac{1}{T} \left( \frac{R_m^2}{R} \right) \frac{\gamma_{lg} \cos \theta}{2\eta l}$$

Le rapport entre les deux rayons ( $R_m/R$ ) représente l'influence de la morphologie des pores. On peut assimiler que  $R_m$  est égal à  $R$  et que les erreurs faites sur cette simplification sont incorporées dans le terme de tortuosité. Après simplification et intégration, on obtient l'expression suivante :

$$\text{Équation 3-40} \quad \Rightarrow l = \sqrt{\left( \frac{1}{T} \right) \left( \frac{R\gamma_{lg} \cos \theta}{\eta} \right) t}$$

Cette équation nous montre une évolution en racine carrée du temps, comme démontrée précédemment.

Il faut maintenant considérer l'évolution de l'angle de contact avec le temps. Muscat et al. ont décrit cette évolution selon une loi du type d'Avrami<sup>25</sup> :

$$\text{Équation 3-41} \quad \cos \theta(t) = \cos \theta_{\infty} \left( 1 - ae^{-c(t^n)} \right)$$

avec  $\theta(t)$  l'angle au temps  $t$ ,  $\theta_{\infty}$  la valeur de l'angle à l'équilibre après un temps infini et  $a$  et  $c$  des constantes.

$$\text{Équation 3-42} \quad \Rightarrow l = \sqrt{\left(\frac{1}{T}\right) \frac{R\gamma_{lg} \cos \theta_{\infty} (1 - ae^{-c(t^n)})}{\eta} t}$$

L'Équation 3-42 donne une expression de la longueur de pénétration en fonction du temps en prenant en compte la tortuosité des pores et l'évolution de l'angle de mouillage, et en ne considérant que la contribution de la capillarité et de la viscosité.

### 3.4 Conclusions

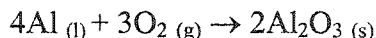
Dans cette section, nous avons considéré les paramètres qui contrôlent la cinétique d'infiltration d'un liquide non réactif dans un tube capillaire. Parmi les paramètres les plus importants, on compte la mouillabilité, qui régit les forces d'interactions à l'interface solide - liquide - gaz. L'approche thermodynamique nous a permis de définir l'énergie de surface et l'angle de mouillage. Ces deux notions caractérisent la pression interfaciale à la surface du liquide contenu dans un tube capillaire.

Une autre propriété du liquide à prendre en compte est sa viscosité. Elle détermine la résistance à l'écoulement au travers d'un milieu poreux grâce aux relations d'Hagen Poiseuille et de Darcy. En combinant la contribution de la capillarité et de la viscosité à celle de la pression métallostatique, on arrive à une loi générale de pénétration où la longueur d'infiltration varie en  $t^{1/2}$ .

À cette loi générale, il faut ajouter deux autres paramètres pour rendre le modèle plus réaliste. Il faut en effet tenir compte de la tortuosité des pores et de l'évolution de l'angle de mouillage avec le temps. Dans la suite du projet, ces deux paramètres ne seront pas pris en compte pour l'étude des cinétiques de pénétration. Des mesures d'angle de mouillage et de tortuosité n'ont pas été réalisées.

## 4 OXYDATION

L'aluminium a une très forte affinité pour l'oxygène. La réaction suivante décrit de manière simple le mécanisme d'oxydation:



Cette couche d'oxyde formée, appelé corindon, a un pouvoir protecteur élevé. L'aluminium liquide réagit avec l'oxygène de l'air, à l'interface métal - atmosphère, et avec l'oxygène présent dans les pores du réfractaire, lorsque que celui-ci s'infiltré dans le matériau. Dans le cas de l'aluminium pur, la couche d'oxyde formée empêche le contact métal – oxygène. Sa formation en est donc ralenti.

### 4.1 Paramètres influençant l'oxydation

Parmi les paramètres qui influencent l'oxydation, on compte la pression partielle d'oxygène, la température et les éléments d'alliage.

En fonction de la pression partielle d'oxygène à l'intérieur des porosités du réfractaire, une couche d'oxyde se forme à l'interface du métal<sup>3</sup>. Plus la pression partielle d'oxygène est élevée, plus la couche est importante. La présence quasi inévitable de cette couche, due à la trop grande affinité de l'aluminium avec l'oxygène, entraîne un changement dans les valeurs de l'angle de mouillage. Abe<sup>29</sup> a mis en évidence l'évolution de l'angle de contact en fonction de la pression partielle de l'oxygène pour des tests réalisés avec de l'aluminium pur 700°C (Figure 4-1).

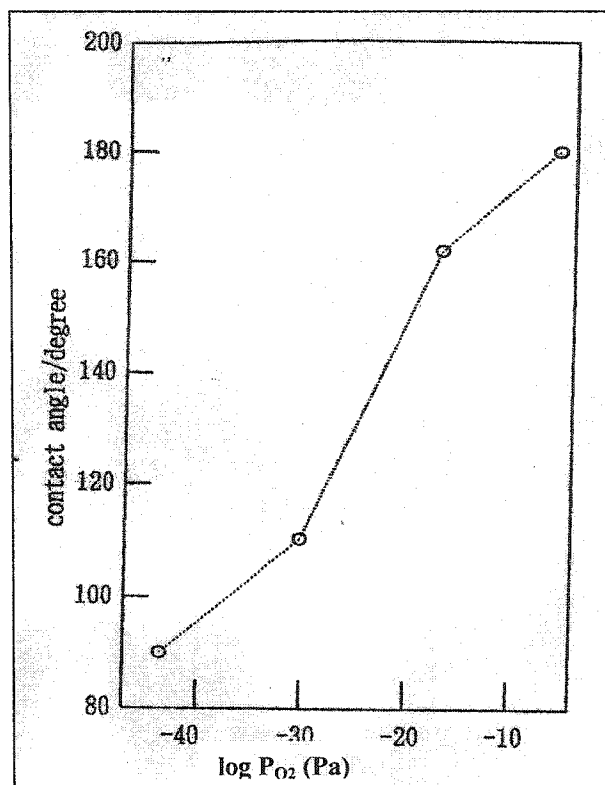


Figure 4-1 : Évolution de l'angle de contact en fonction de la pression partielle de l'oxygène en Pa (d'après Abe<sup>29</sup>)

Les éléments d'alliage jouent aussi un rôle important dans l'oxydation et surtout dans la nature de la couche d'oxyde qui se forme. Lorsque l'on considère de l'aluminium pur, la couche d'alumine est protectrice, tandis que si l'on considère un alliage d'aluminium, la couche d'oxyde sera de nature différente.

Dans le cas où l'aluminium contient certains éléments d'alliage tels que le magnésium, la couche d'alumine, dopée plus ou moins par MgO, ne parvient pas à être protectrice. Elle renferme un réseau métallique, sous forme de canaux interconnectés, qui approvisionne continuellement le front de la corrosion en aluminium (Cf section 2.2.2). Ainsi l'oxydation du métal se poursuit sans cesse.

## 4.2 Cinétique de l'oxydation

La cinétique de l'oxydation est régie par une loi générale de la forme :

$$\text{Équation 4-1} \quad m_{ox} = k^* f(t)$$

où  $m_{ox}$  est la masse de l'oxyde formé, par unité de surface et en un temps  $t$ , et  $k^*$  une constante de vitesse.

La cinétique de l'oxydation dépend en premier lieu de la température à laquelle celle-ci se produit; en effet, la constante de vitesse  $k^*$  varie en fonction de la température  $T$ , selon la loi d'Arrhenius:

$$\text{Équation 4-2} \quad k^* = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

où  $Q$  est l'énergie d'activation et  $R$  la constante molaire des gaz. Par conséquent, plus la température est élevée, plus la vitesse d'oxydation est grande.

La cinétique d'oxydation d'un métal dépend par ailleurs du rapport  $\Delta$ , ou rapport de volume équivalent de l'oxyde formé à celui du métal oxydé (rapport de Pilling Bedworth), rapport déterminé par la relation :

$$\text{Équation 4-3} \quad \Delta = \frac{(m_a)_{ox} \rho_M}{(m_a)_M \rho_{ox}}$$

où  $(m_a)_{ox}$  et  $(m_a)_M$  sont respectivement les masses moléculaires ou atomiques de l'oxyde et du métal, et  $\rho_{ox}$  et  $\rho_M$  leurs masses volumiques. Lorsque le rapport est inférieur à l'unité, le film d'oxyde ne peut pas recouvrir complètement la surface du métal. Il ne forme donc aucune barrière qui s'oppose à la diffusion de l'oxygène vers le métal. Dans ces conditions, la corrosion du métal est continue, et la cinétique d'oxydation est régie par une loi linéaire.

Dans le cas de l'aluminium et de l'alumine, en prenant les valeurs du tableau ci-dessous, pour une mole de métal oxydé, le rapport  $\Delta$  est égal à 1,38. Si l'on considère le cas du magnésium et de son oxyde, le rapport est égal à 0,82.

*Tableau 4-1 : Masse volumique de l'aluminium et de l'alumine*

Espèces	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7
Al	2,7
Mg	1,74
MgO	3,50

Le rapport pour l'aluminium étant supérieur à l'unité, la couche d'oxyde, qui se forme, a donc un rôle protecteur contre la corrosion. Dans le cas du magnésium, l'oxyde a un rôle inverse.

### 4.3 Conclusions

Nous avons vu dans cette section que le phénomène d'oxydation est un phénomène inévitable dans le cas de l'aluminium. En effet, afin éviter la formation de la couche d'alumine, il faudrait opérer à une pression partielle d'oxygène égale à  $10^{-37}$  atm.

Les paramètres principaux qui influencent la formation de la couche d'oxyde, ou sa nature sont la température, qui augmente la cinétique d'oxydation, les éléments d'alliage, qui rendent la couche d'oxyde non protectrice, et la pression partielle de l'oxygène, qui favorise la formation de l'oxyde.

## 5 PARTIE EXPERIMENTALE

### 5.1 Évolution du projet

Cette partie expérimentale décrit les différents tests qui ont été effectués au cours du projet.

La première série d'expérience visait à mettre en évidence la cinétique de pénétration de l'aluminium pur dans deux types de poudre. La pénétration étant difficile à obtenir lors de ces tests, le projet de départ a été réorienté afin de comprendre pourquoi les tests n'étaient pas reproductibles.

Nous avons considéré chaque variable possible (granulométrie, nature de la poudre et du métal, température, oxydation) et nous les avons testées séparément afin d'étudier leur influence sur le phénomène de pénétration. Le but de cette série d'expériences était d'établir des conditions idéales de travail pour avoir pénétration de la poudre lors des tests de cinétique. Nous avons conclu, suite à cette série de tests, que la pénétration était difficilement reproductible, due à la présence inévitable d'une couche d'oxyde. Cette couche protectrice forme une pellicule imperméable à la surface du matériau et rend la pénétration souvent impossible, sans action extérieure.

Suite à ces résultats, nous avons donc orienté notre projet de manière à contourner le problème. La couche d'oxyde étant inévitable due à une pression partielle d'oxygène trop élevée, nous avons créé un montage faisant intervenir une pression extérieure pour forcer la pénétration. Dans cette série de tests nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres cités précédemment sur la pression requise pour initier la pénétration.

## 5.2 Caractérisation des matériaux

Les différents tests réalisés présentent quatre configurations. L'étude consiste à analyser la pénétration de deux métaux dans deux poudres de natures différentes comme le résume le tableau suivant :

*Tableau 5-1 : Résumé des quatre configurations*

	Al	Al-5%Mg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al+5%Mg
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al	SiO <sub>2</sub> / Al+5%Mg

Les tests ont été réalisés sur deux types de poudres afin de simplifier l'étude: la poudre d'alumine, considérée comme inerte en présence d'aluminium liquide, et la poudre de silice qui se corrode au contact du métal liquide.

### 5.2.1 Caractérisation des poudres

Des analyses XRF (Fluorescence des rayons X) et XRD (Diffraction des rayons X) ont été faites sur les poudres, afin de connaître leur composition chimique et leur minéralogie. La composition chimique des poudres est mesurée par analyse de fluorescence des rayons X et la composition des phases est étudiée après analyse par diffraction de rayons X.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus suite à ces analyses.



*Tableau 5-2 : Résultats des analyses XRF et XRD des poudres*

Composants	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	< 0,1%	98,9%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100%	< 0,1%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,1%	< 0,1%
MgO	0,25%	< 0,1%
CaO	0,02%	0,08%
Na <sub>2</sub> O	0,17%	< 0,1%
K <sub>2</sub> O	< 0,01%	0,02%
TiO <sub>2</sub>	< 0,01%	0,02%
ZrO <sub>2</sub>	< 0,01%	< 0,02%
BaO	< 0,01%	< 0,1%

Nous avons tamisé les poudres afin de séparer les fractions granulométriques. Les tests sont réalisés avec de la poudre ayant une distribution granulométrique monomodale. Les pores sont considérés de même taille et assimilés à des capillaires parallèles et verticaux. L'estimation de la porosité a été faite en comblant un volume défini de poudre par de l'eau. Le volume nécessaire d'eau étant la moitié du volume occupé par la poudre, la porosité a été estimée à 50%.

Les tamis utilisés vont de 20 à 120 mesh (dans la norme ASTM). Le Tableau 5-3 donne la conversion entre les tamis en mesh et en  $\mu\text{m}$  ainsi que la taille moyenne des poudres (calculée en faisant la moyenne des tamis supérieurs et inférieurs).

Tableau 5-3 : Distribution des tamis

Tamis (Mesh)	Tamis ( $\mu\text{m}$ )	Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )
-20 +25	-850 +710	780
-25 +30	-710 +600	655
-30 +35	-600 +500	550
-35 +40	-500 +425	462,5
-40 +45	-425 +355	390
-45 +50	-355 +300	327,5
-50 +60	-300 +250	275
-60 +70	-250 +212	231
-70 +80	-212 +180	196
-80 +100	-180 +150	165,5
-100 +120	-150 +125	137,5

### 5.2.2 Caractérisation des métaux

Deux métaux ont été utilisés pour cette étude, l'aluminium de pureté commerciale et l'alliage Al+5%Mg.

L'aluminium a la composition suivante :

99,89 % poids Al; 0,041 % poids Si; 0,058 % poids Fe.

L'élément d'alliage utilisé est le magnésium, testé dans un alliage d'aluminium à 5% en poids de magnésium. Cet alliage est très souvent utilisé dans l'industrie de l'aluminium ; les résultats des tests présentent ainsi un intérêt pour les industriels.

Les tests de pénétration se font dans des tubes d'alumine. Le métal doit donc être coulé sous forme de carottes pour pouvoir l'insérer dans les tubes avant le début de l'expérience. Les moules utilisés sont en graphite et permettent d'obtenir des carottes de 1,2cm de diamètre et 9,5cm de long.

Dans le cas de l'aluminium de pureté commerciale, les carottes pèsent 32g chacune et 30,5g dans le cas de l'alliage Al+5%Mg.

Le tableau suivant donne quelques caractéristiques de l'aluminium de pureté commerciale. Les angles de contact ont été mesurés par Saiz<sup>18</sup> par la méthode de la goutte tombante en déposant une goutte d'aluminium sur un substrat d'alumine. Les valeurs des énergies de surface ont été déterminées par Horn<sup>22</sup> en utilisant la même méthode.

*Tableau 5-4 : Caractéristiques de l'aluminium*

Caractéristiques	Al pur
$\rho$ à 25°C	2,6989 g/cm <sup>3</sup>
$\rho$ à 900°C	2,35 g/cm <sup>3</sup>
$\gamma_{lg}$ à 750°C	0,860 J/m <sup>2</sup>
$\gamma_{lg}$ à 900°C	0,840 J/m <sup>2</sup>
$\gamma_{lg}$ à 1000°C	0,820 J/m <sup>2</sup>
$\theta$ à 750°C	130°
$\theta$ à 900°C	120°
$\theta$ à 1000°C	100°

### 5.3 Les montages expérimentaux

Cette section décrit les trois montages expérimentaux utilisés au cours de ce projet ainsi que les conditions expérimentales de chacun d'eux.

On peut diviser le travail en trois grandes séries de tests :

- Première série : tests de cinétique de pénétration.
- Deuxième série : « tests des paramètres ». Ils testent chaque variable séparément.
- Troisième série : tests impliquant une pression extérieure.

#### 5.3.1 *Première série : « tests de cinétique »*

Cette série de tests a pour but de mettre en évidence une cinétique de pénétration de l'aluminium liquide dans la poudre de silice et d'alumine. Les expériences ont été réalisées dans un four vertical, permettant une hauteur de métal considérable. La hauteur de la colonne de métal nous permet d'étudier de la contribution de la pression métallostatique (Cf section 3.3.2).

La pression métallostatique agit comme une pression extérieure et permet donc la pénétration de la poudre par un métal non mouillant.

### 5.3.1.1 Le montage

La Figure 5-1 décrit le montage avec le four vertical, pour les tests de cinétique de pénétration.

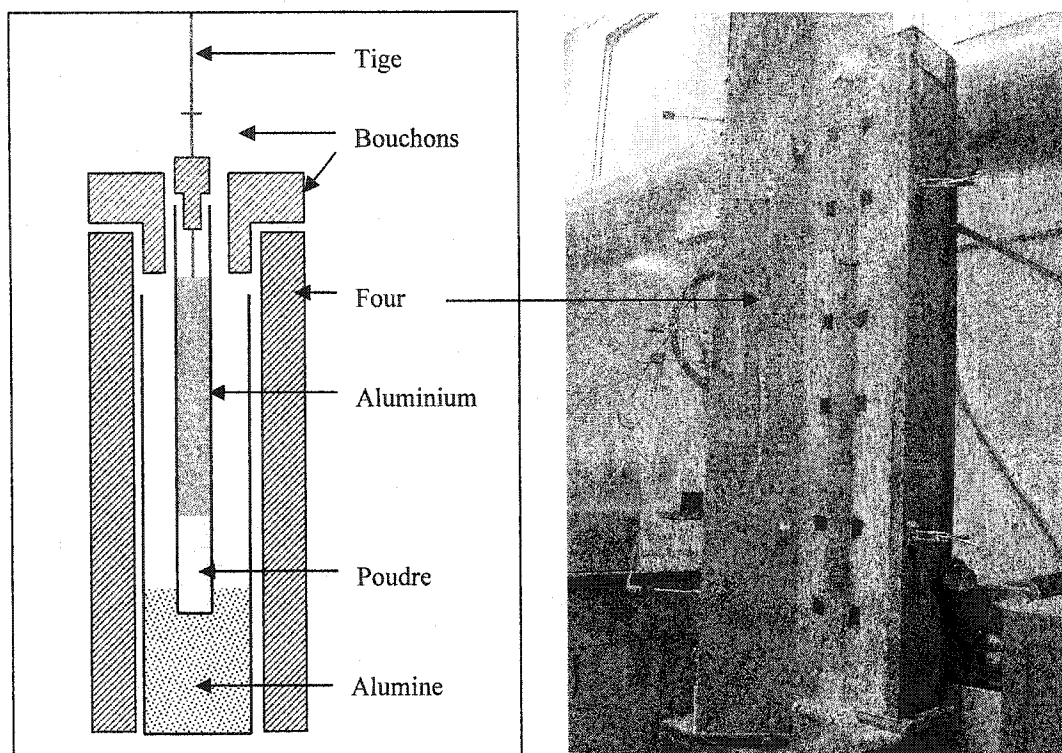


Figure 5-1 : Schéma et photographie du montage des tests de cinétique

La poudre est déposée dans un tube d'alumine placé dans un creuset de sécurité afin de protéger le four d'un éventuel déversement de métal. Le creuset en alumine dense, dans lequel est insérée la poudre, fait 90cm de long et 1,58cm de diamètre intérieur. Il occupe seulement les deux tiers de la hauteur totale du four.

### 5.3.1.2 Procédure expérimentale

Le test opère à 900°C sous air. Le four est monté à température à une vitesse de 5°C/min.

La température est difficile à contrôler dans le four vertical. En effet, la hauteur du four empêche une bonne répartition de la chaleur. Trois thermocouples sont disposés en bas, au centre et en haut du four, afin d'estimer la température réelle du four lorsque la consigne est atteinte. Il y a, en moyenne, une centaine de degrés de différence entre le haut et le bas du four : la chaleur monte et rend le haut du four plus chaud. Afin de limiter les écarts de températures, le creuset est surélevé pour que le test opère dans la partie haute du four, là où la chaleur est la mieux répartie.

La hauteur du four et du creuset d'alumine nous permet de travailler avec une colonne de métal plus importante que dans les autres fours et de mettre ainsi en évidence la contribution de la pression métallostatique. La hauteur de métal liquide dans cette expérience est de 50cm ce qui correspond à une pression supplémentaire de 11,7kPa, d'après l'Équation 3-23 :

$$\begin{aligned} P &= \rho g(h-h_0) \\ &= 2350(\text{kg/m}^3) \cdot 10(\text{m/s}^2) \cdot 0,5(\text{m}) \\ &= 11,7\text{kPa} \end{aligned}$$

$(h-h_0)$  représente la hauteur de métal (Figure 3-15).

La quantité de poudre introduite est de 15cm. Les poudres utilisées ont une distribution granulométrique monomodale et la porosité est d'environ 50%. Cette valeur permet de relier la diminution de la hauteur de métal avec la longueur de poudre pénétrée : 15cm de poudre pénétrée correspond à une diminution de la hauteur de métal de 7,5cm, c'est-à-dire deux fois moins.

La cinétique de pénétration est déterminée en vérifiant le niveau de la ligne de métal au cours du temps. Pour ceci, on introduit une tige d'acier inoxydable, sur une

longueur déterminée, à travers le bouchon du four pour vérifier la hauteur du métal à intervalles de temps réguliers.

Lorsque le métal a atteint son niveau minimum, après pénétration, le test est arrêté. Une fois refroidi, le creuset est découpé et la poudre peut être analysée.

### 5.3.2 Deuxième série : « tests des paramètres »

Cette série de tests vise à déterminer les paramètres qui jouent un rôle important dans la reproductibilité des résultats. Les paramètres testés sont les suivants :

- nature de la poudre :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$
- nature du métal : aluminium pur et alliage Al+5%Mg
- granulométrie de la poudre : 275 $\mu\text{m}$ , 390 $\mu\text{m}$ , 462,5 $\mu\text{m}$ , 550 $\mu\text{m}$ , 1,5mm
- température : 900°C et 1200°C

- oxydation : afin de mettre en évidence l'influence de l'oxydation du métal sur la pénétration, nous avons séparé l'interface métal-poudre par un disque de graphite afin d'éviter que le métal soit en contact avec l'oxygène contenu dans la porosité de la poudre. Ce disque de graphite est relié à une tige d'alumine (Figure 5-2). Au moment où le métal est liquide, le disque de graphite est retiré du creuset ôtant l'oxyde qui s'est formé sur le métal au niveau du disque. La poudre se trouve donc en contact avec du métal liquide, sans la couche d'oxyde.

Un autre moyen de mettre en évidence l'influence de l'oxydation, est d'augmenter la surface de contact entre le métal et la poudre afin de supprimer l'effet « coquille ». On appelle l'effet coquille, la formation d'une couche d'oxyde qui maintient le métal comme dans une coquille. Si le poids du métal est trop important, la couche d'oxyde cède. En augmentant la surface de contact entre le métal et la poudre, le poids du métal augmente et est susceptible de casser la « coquille » formée à l'interface. Pour éviter cet effet, les tests ont été réalisés dans des creusets de diamètre supérieur, sans le système du disque de graphite.

### 5.3.2.1 Le montage

Les expériences sont réalisées dans des fours électriques de plus petite taille que le four vertical. La contribution métallostatique est donc négligeable pour ces essais. Les creusets en alumine font 25cm de long et 1,58cm de diamètre interne.

Le tube d'alumine est disposé dans un creuset d'argile à revêtement de graphite, résistant à l'attaque de l'aluminium. Ce creuset sert de sécurité au cas où il y aurait déversement du métal.

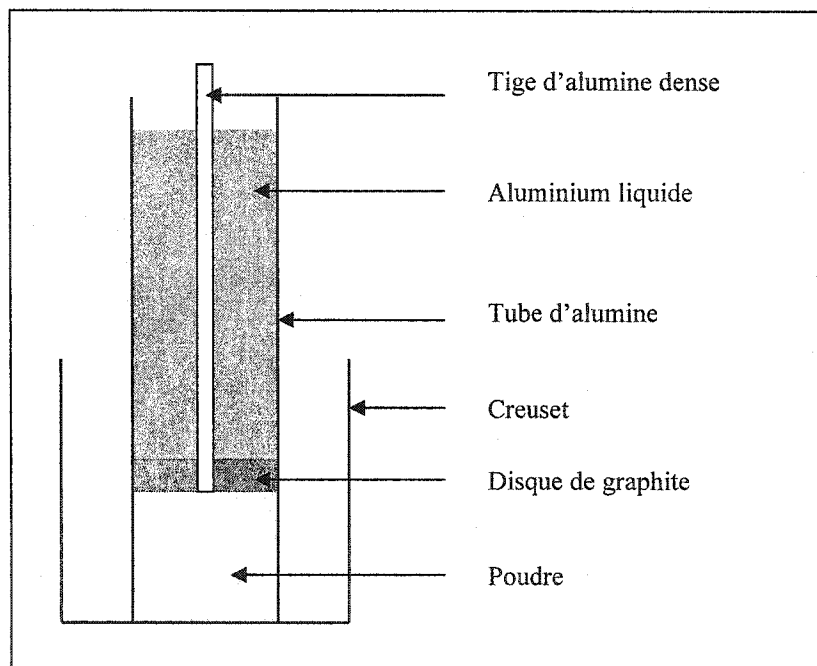


Figure 5-2 : Schéma du montage



### *5.3.2.2 Procédure expérimentale*

Le test opère sous air de même que la série de tests précédente. Les deux températures de tests sont 900°C et 1200°C. Le four monte à une vitesse de 5°C/min. La quantité de poudre introduite est de 7cm pour une hauteur de métal de 13cm. Dans ces conditions, la pression métallostatique est de 3kPa ce qui est négligeable.

Chaque paramètre, énuméré page 56, est testé séparément afin de comprendre l'effet de chacun d'eux, sur la pénétration. Afin d'étudier la reproductibilité des résultats, chaque test effectué est répété quatre fois.

Lorsque le four atteint sa température de consigne et que le métal est rendu liquide le test peut commencer. Dans ce montage, la cinétique de pénétration n'est pas déterminée. La quantité de métal et de poudre n'est pas suffisante pour pouvoir lire une diminution du niveau de métal au cours du temps. La hauteur de la ligne de métal peut uniquement nous donner une estimation grossière de la pénétration, à savoir si la poudre est entièrement pénétrée ou non. Si la lecture faite sur la tige d'acier indique que la poudre est entièrement pénétrée, le test est arrêté.

Une fois refroidi, le creuset est découpé afin de visualiser le front de pénétration et de regarder l'état de la poudre infiltrée.

### *5.3.3 Troisième série : tests avec pression extérieure*

Cette série de tests consiste en l'étude de l'influence de l'oxydation du métal sur l'initiation à la pénétration. Cette partie expérimentale se distingue des autres par l'application d'une pression extérieure, forçant la pénétration.

### 5.3.3.1 Le montage

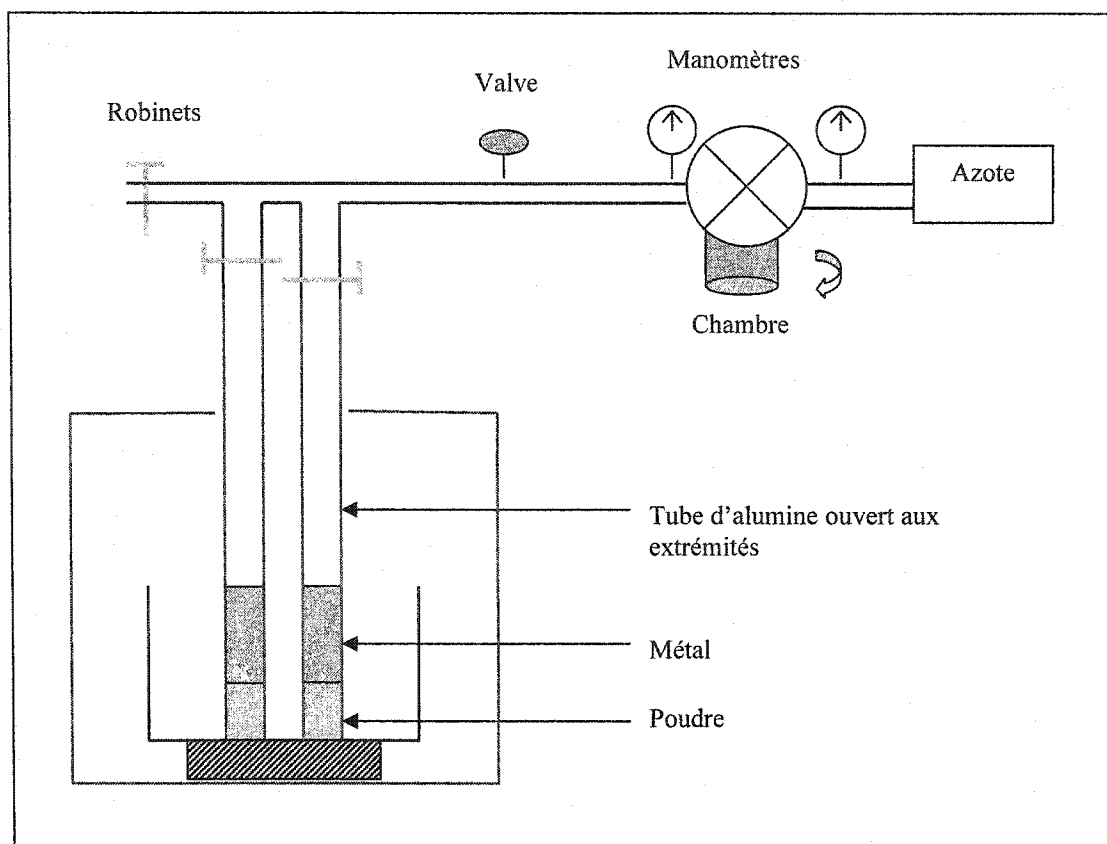


Figure 5-3 : Schéma du montage avec pression extérieure

Les tubes d'alumine sont reliés à un dispositif étanche, relié à une bouteille de gaz. Le manomètre permet de contrôler la pression appliquée. Le dispositif est considéré comme étanche lorsque le métal est liquide et qu'il occupe toute la section du tube. À ce moment, le bain métallique empêche l'air injecté de passer.

Le gaz est de l'azote afin de ne pas influencer l'oxydation du métal. Les deux tubes sont disposés dans le même creuset de sécurité que précédemment et le tout est placé dans un four électrique. Les tubes font 30cm de long et 1,58cm de diamètre interne.

### 5.3.3.2 Procédure expérimentale

La température de test est de 900°C. Le four monte à une vitesse de 5°C/min. La pression extérieure est appliquée lorsque le dispositif est étanche. A ce moment, l'expérimentateur impose une pression contrôlée avec le manomètre. Cette procédure est expliquée par la figure qui suit.

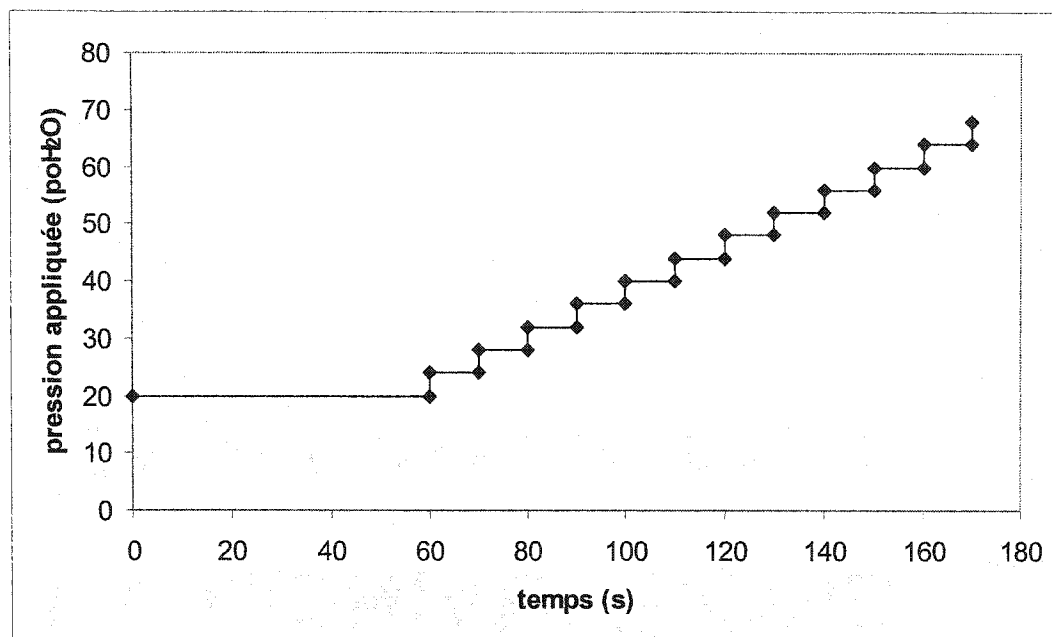


Figure 5-4 : Procédure expérimentale

Le temps d'origine correspond au moment où le four atteint sa consigne. À ce moment, la pression peut être appliquée dans les tubes en ouvrant les valves et les robinets. Un palier d'une minute est maintenu au début de l'essai afin de permettre à la pression de se stabiliser. À la suite de ce premier palier, une incrémentation de quatre pouces d'eau (4 poH<sub>2</sub>O) est effectuée toutes les 10 secondes jusqu'à ce que le métal pénètre la poudre. Une fois la poudre entièrement infiltrée, le métal ressort par l'extrémité des tubes. Le test est alors terminé. Le manomètre indique la valeur de la pression nécessaire pour avoir pénétration.

D'autres procédures ont été testées (sans palier ou avec des paliers de 1min). Les résultats obtenus étant les mêmes, nous avons choisi la procédure qui permet la manipulation la plus facile et la plus rapide, c'est-à-dire en procédant par incrémentation tous les quatre pouces d'eau avec un maintien de 10 secondes par palier.

Le manomètre donne la pression en pouces d'eau ( $\text{poH}_2\text{O}$ ). Le Tableau 5-5 permet de convertir les valeurs obtenues en kPa et en hauteur de métal équivalente (m).

*Tableau 5-5 : Conversion des pressions*

$\text{poH}_2\text{O}$	kPa	m
0	0	0
10	2.5	0.11
20	5.0	0.22
30	7.5	0.32
40	10.0	0.43
50	12.5	0.54
60	15.0	0.65
70	17.4	0.76
80	19.9	0.86
90	22.4	0.97
100	24.9	1.08
110	27.4	1.19
120	29.9	1.30
130	32.4	1.41
140	34.9	1.51
150	37.4	1.62
160	39.9	1.73
170	42.4	1.84
180	44.9	1.95
190	47.3	2.05
200	49.8	2.16

Chaque test a été répété quatre fois afin d'évaluer la reproductibilité de l'expérience. Les quantités de poudre et de métal restent constantes pour chaque test, c'est-à-dire 4cm de hauteur de poudre et 7cm de hauteur de métal, ce qui correspond à une carotte de métal. Ces valeurs ont été fixées ainsi pour minimiser la quantité de métal

et de poudre. Avec une trop grande quantité de poudre les paliers de 10 secondes ne pas suffisants pour que la valeur de la pression lue au manomètre soit la même que celle nécessaire pour avoir pénétration. Le métal met trop de temps à pénétrer entièrement le milieu. La hauteur de poudre doit être minimale pour que la pénétration soit considérée comme instantanée.

Ce montage a été réalisé afin d'étudier l'influence de la granulométrie, de la nature des poudres et du métal et de la température sur la pression appliquée.

Toutes les expériences ont été réalisées à 900°C avec de l'aluminium de pureté commerciale et l'alliage Al+5%Mg afin de tester l'influence de l'élément d'alliage magnésium et de la composition de la poudre sur la pression requise pour la pénétration. En ce qui concerne l'effet de la température seule la pénétration de l'aluminium de pureté commerciale dans la poudre d'alumine a été testée à deux autres températures : 750°C et 1000°C.

#### **5.4 Conclusions**

Le sujet de départ a subi trois évolutions majeures. À l'origine, le projet avait pour but de mettre en évidence deux cinétiques de pénétration, dans le cas de la poudre d'alumine et dans le cas de la poudre de silice.

Suite aux difficultés que nous avons eues pour reproduire les résultats, nous nous sommes consacrés à l'étude des paramètres qui influencent la pénétration. Le problème majeur qui est ressorti de ces différents essais est l'oxydation du métal avec la formation d'une couche d'oxyde protectrice, imperméable.

C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés, par la suite, à ce phénomène en créant un nouveau montage qui nous permet d'avoir pénétration, sans éviter la formation de cette couche, en appliquant une pression extérieure.

## 6 RESULTATS ET INTERPRETATIONS

### 6.1 Première série : tests de cinétique

Deux séries de tests ont été faites pour ces expériences (Tableau 6-1), l'une avec une poudre inerte (alumine) et l'autre avec une poudre réactive (silice). Le but est de mettre en évidence l'effet de la corrosion et de la dissolution sur les cinétiques de pénétration. Le métal infiltrant est de l'aluminium de pureté commerciale.

*Tableau 6-1 : Résumé des deux séries de tests de cinétique*

	Série 1	Série 2
Poudre	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
Métal	aluminium	aluminium

Les tests ont été réalisés avec une poudre de  $390\mu\text{m}$ .

Chaque test a été reproduit quatre fois. Pour les deux poudres, un seul test nous a permis d'établir une cinétique. Les résultats suivants montrent les cinétiques.

### 6.1.1 Poudre d'alumine

Le temps d'origine correspond au début du test, c'est-à-dire au moment où le four atteint sa température de consigne. Le métal étant liquide, l'expérimentateur commence à prendre les mesures à l'aide de la tige de métal, comme expliqué dans la partie expérimentale.

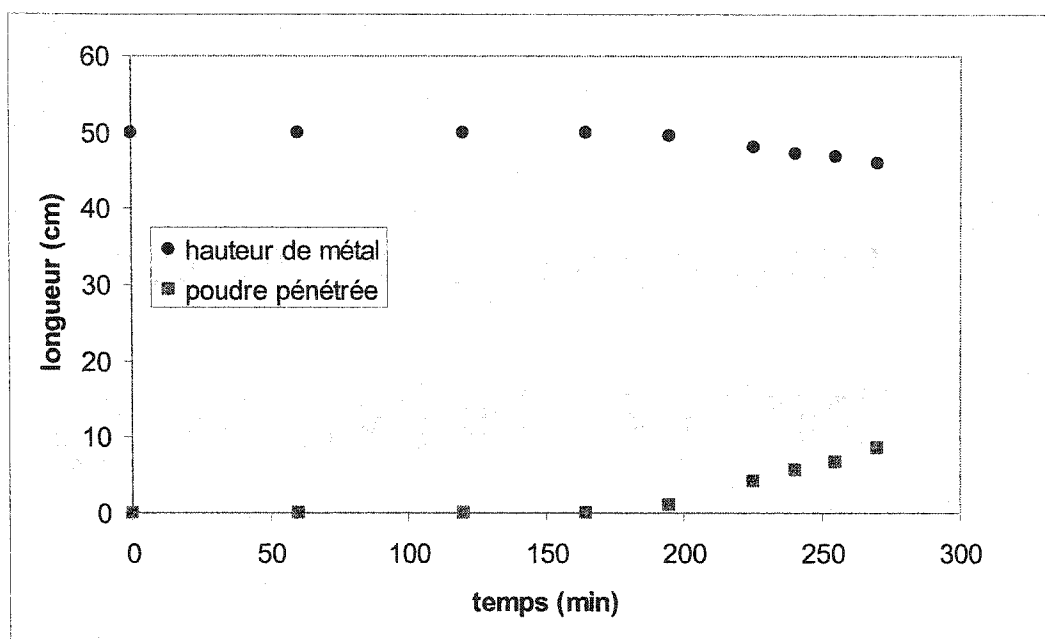


Figure 6-1 : Évolution du niveau de métal et de la profondeur de pénétration en fonction du temps, cas de la poudre d'alumine

Le niveau de métal diminue au cours du temps (Figure 6-1). La pénétration ne se fait pas instantanément. Un temps d'incubation apparaît avant le début de l'infiltration. Ce temps est estimé, dans le cas de la poudre d'alumine, à environ 180 min, c'est-à-dire 3 heures. La hauteur de métal passe de 50cm (hauteur d'origine) à 45,9cm. En prenant en compte que la poudre a 50% de porosité, la diminution correspond à une profondeur de pénétration dans la poudre, égale à 8,2cm (deux fois la diminution du métal). Après refroidissement, l'observation de l'échantillon montre une pénétration sur 8,5cm. Les résultats obtenus sont en accord avec la porosité déterminée.

Si on isole l'évolution de la profondeur de pénétration en fonction du temps, nous obtenons la courbe suivante :

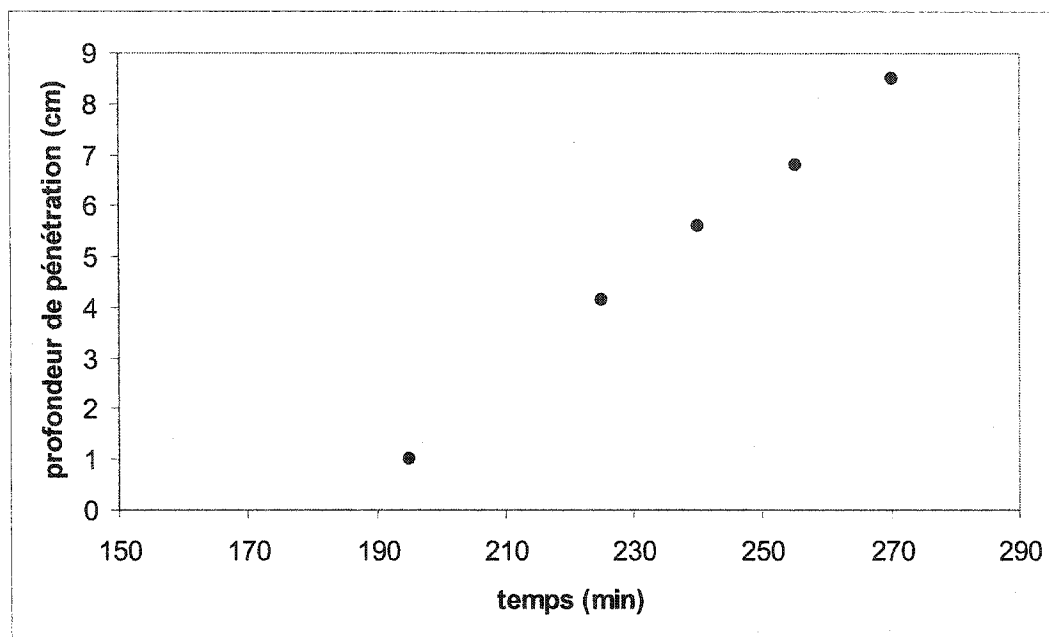


Figure 6-2 : Cinétique de pénétration en fonction du temps, poudre  $Al_2O_3$

D'après les calculs théoriques développés dans la section 3.3, la loi générale de la cinétique de pénétration (Équation 3-29) est fonction de  $\sqrt{t}$ .

L'échelle du temps a été modifiée en  $\sqrt{t}$  pour faire une comparaison (Figure 6-3).



Une régression linéaire a été faite sur les deux courbes. Le coefficient de corrélation étant plus proche de l'unité dans le cas de la régression en fonction de racine du temps, nous avons conclu que le profil de cinétique en  $t^{1/2}$  est le mieux adapté.

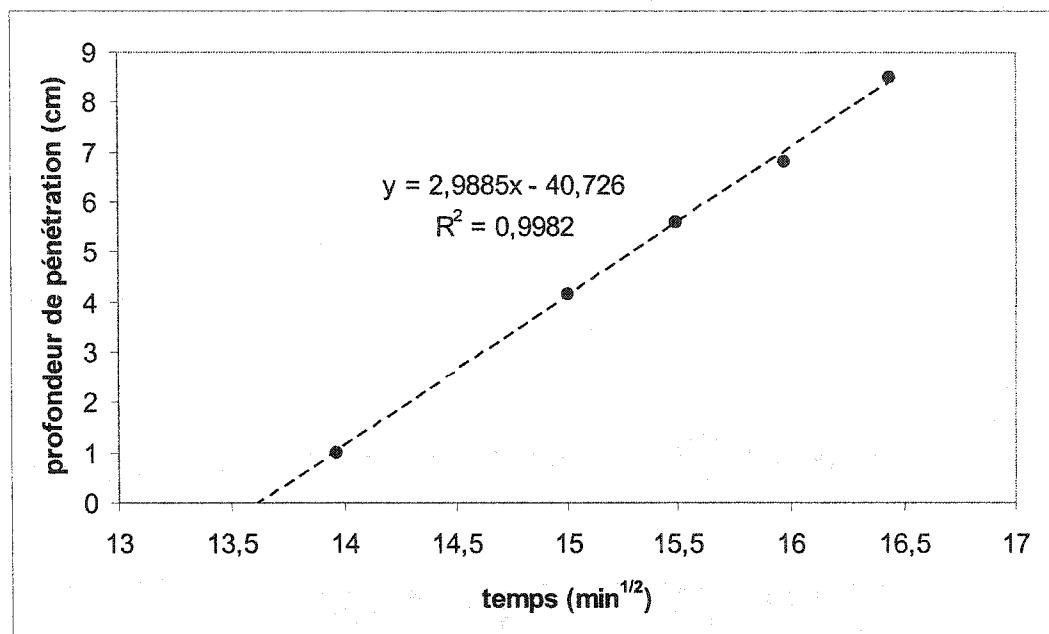


Figure 6-3 : Cinétique de pénétration en fonction de  $t^{1/2}$ , poudre  $\text{Al}_2\text{O}_3$

La poudre d'alumine est considérée comme inerte en présence d'aluminium. L'alumine ne réagit pas lorsqu'elle est en contact avec le métal liquide, donc aucun phénomène de corrosion ou de dissolution n'intervient dans cette expérience. Seule la réaction d'oxydation du métal vue à la section 4, a lieu.

La cinétique en racine du temps correspondrait à l'Équation 3-29, qui ne prend pas en compte la contribution de la gravité, les éventuelles réactions chimiques ainsi que la tortuosité des capillaires et l'évolution de l'angle de mouillage avec le temps. Dans ce cas, la cinétique de pénétration dépend de la capillarité, de la viscosité et de la pression métallostatique.

L'aluminium liquide ne devrait pas être mouillant à la température d'opération des tests. La pression capillaire s'oppose donc à la pénétration. Or la poudre d'alumine a été pénétrée. La pression métallostatique, représentée par la hauteur de métal, a donc permis l'infiltration du métal en s'opposant à la pression capillaire. La pression exercée par le bain métallique est la suivante (Figure 5-3):

$$\Delta P = \rho g(h - h_0) = 11700 \text{ Pa}$$

Si on reprend l'Équation 3-29, donnant la profondeur de pénétration en fonction du temps, en considérant un liquide non mouillant:

$$l = \sqrt{2(K_c + K_p)K_v t}$$

Avec  $K_p$  la contribution de la pression métallostatique,  $K_v$  la contribution de la viscosité et  $K_c$  la contribution capillaire (négative dans le cas d'un liquide non mouillant), définies par les Équations 3-27.

La condition pour avoir pénétration est que  $K_p$  soit supérieure à  $K_c$ .

La pente obtenue expérimentalement pour la cinétique de pénétration de l'aluminium liquide dans la poudre d'alumine est de 2,9 cm/t<sup>1/2</sup>. En considérant que le métal peut pénétrer la poudre en s'infiltrant au travers des plus petits sites interstitiels, c'est-à-dire les sites triangulaires, le rapport entre le rayon du pore et le rayon de la poudre est d'environ 1/6, c'est-à-dire 0,16. Selon l'Équation 3-29 :

$$\sqrt{2(K_c + K_p)K_v} = 2,9$$

On fixe les valeurs suivantes :

$$\theta_{(900^{\circ}C)} = 120^{\circ}$$

$$h_0 = 0,5m$$

$$R \approx R_{poudre} \times \frac{1}{6} = 31 \times 10^{-6} m$$

$$\eta_{(900^{\circ}C)} = 0,81 \times 10^{-3} Pa.s$$

$$pente = 0,029m / \sqrt{t}$$

$$l = 0,029\sqrt{t}$$

$$\Rightarrow \sqrt{2 \left( \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{R} + \rho g (h_0 - h) \right) \frac{R^2}{8\eta}} = 0,029$$

Si on remplace les valeurs données dans cette équation on obtient une énergie de surface :

$$\gamma_{lg} = 0,650 J / m^2$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle donnée par le Tableau 5-4.

Ce calcul permet de valider l'interprétation des résultats, à savoir que la cinétique de pénétration obtenue suit une loi en racine du temps, qui dépend de la capillaire, de la viscosité, de pression métallostatique, comme la cinétique établie à la section 3.3.3.

### 6.1.2 Poudre de silice

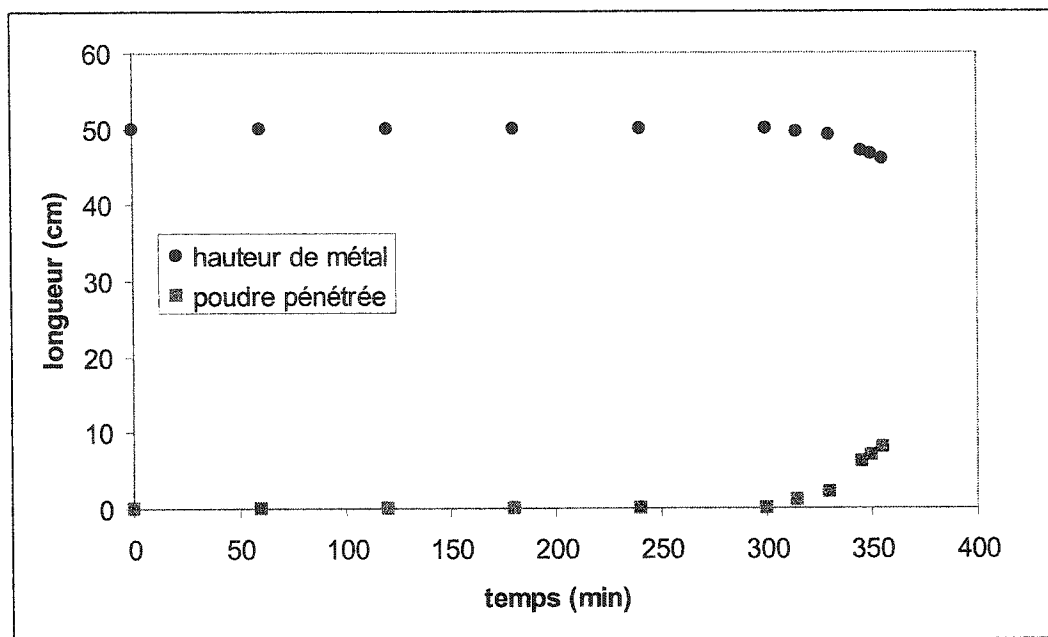


Figure 6-4 : Évolution du niveau de métal et de la profondeur de pénétration en fonction du temps, cas de la poudre de silice

La même expérience a été faite avec de la poudre de silice. Comme pour le test précédent, la diminution du niveau de métal peut être reliée à la distance de pénétration dans la poudre.

Un temps d'incubation apparaît aussi avant le début de la pénétration. Dans le cas de la poudre de silice il est d'environ 300 min, c'est-à-dire 5 heures.

Le même raisonnement que pour la poudre d'alumine peut être fait, à savoir que comme la poudre présente 50% de porosité, 4cm de diminution de hauteur de métal correspond à 8cm de poudre pénétrée. Les observations faites à la fin du test montrent une pénétration de la poudre sur 8cm.

Si on isole l'évolution de la longueur de pénétration en fonction du temps nous obtenons la courbe suivante :

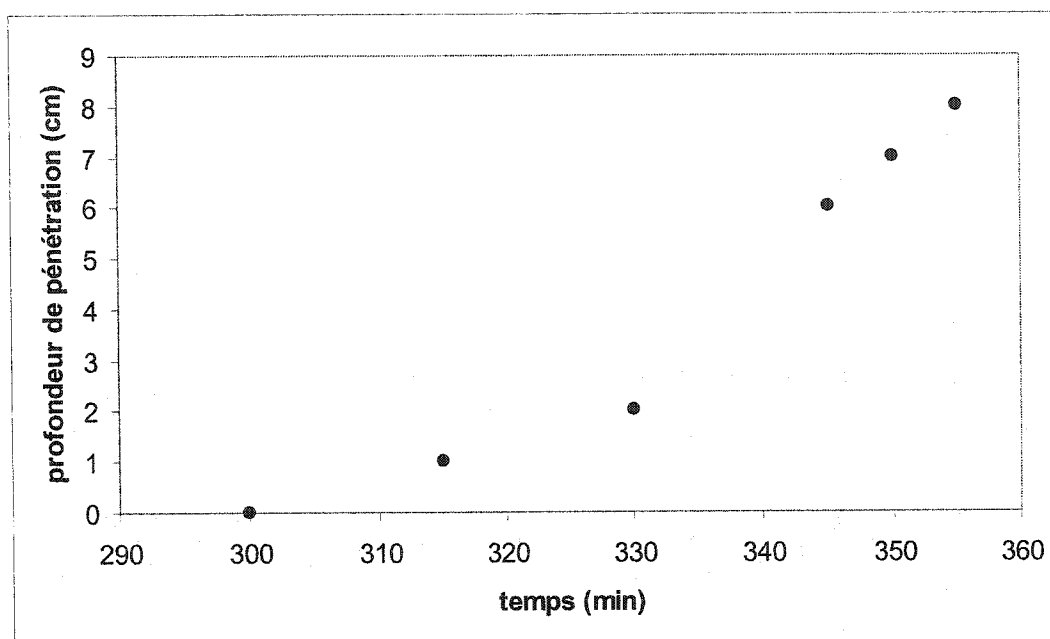


Figure 6-5 : Cinétique de pénétration en fonction du temps, poudre  $\text{SiO}_2$

La cinétique de pénétration, dans le cas de la poudre de silice, présente un changement de pente brutal, 30 minutes après le début du test (Figure 6-5). Le test dure une heure et la cinétique de pénétration obtenue présente deux profils de 30 minutes chacun.

Comme pour la poudre d'alumine, une régression linéaire a été faite sur les courbes de cinétique tracées en fonction de  $t$  et de  $\sqrt{t}$ . Le deuxième profil de la courbe présente le coefficient de corrélation le plus proche de l'unité, dans le cas de la cinétique tracée en fonction de  $\sqrt{t}$ .

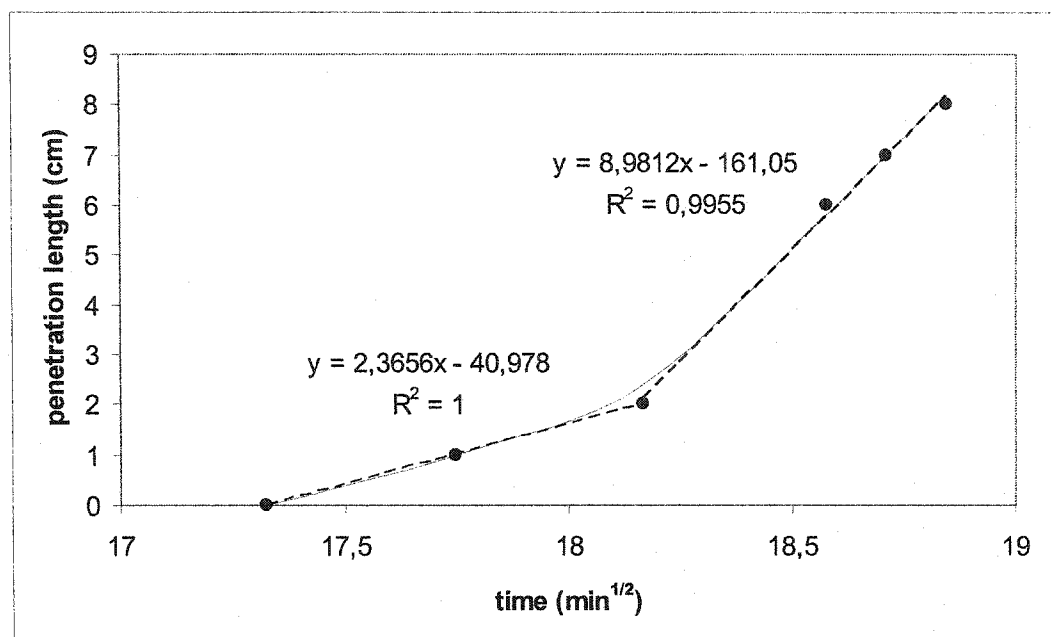
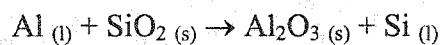


Figure 6-6 : Cinétique de pénétration en fonction de  $t^{1/2}$ , poudre  $\text{SiO}_2$

La poudre de silice réagit avec l'aluminium suivant la réaction :



Le silicium métallique passe dans l'aluminium liquide après réduction de la silice (Cf. section 2.2.1).

L'équation de la première partie de la courbe est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans le cas de la pénétration de l'alumine. Il semblerait donc que cette partie corresponde à la pénétration du métal par capillarité, sans présence de corrosion. Dans la deuxième partie, la pente augmente brutalement. L'aluminium pénètre plus rapidement dans la poudre. Cette augmentation de cinétique de pénétration pourrait être

due à une diminution de la viscosité et à une augmentation de la température, ce qui favorise la pénétration.

Le silicium est un élément d'alliage qui augmente la fluidité du métal lorsque celui-ci passe en solution. La pénétration serait donc accélérée car la viscosité diminue suite à la libération de silicium métallique. La réaction de la silice est une réaction très exothermique<sup>7, 8</sup>. L'augmentation locale de la température a aussi un effet sur la viscosité du métal. La viscosité diminue lorsque la température augmente.

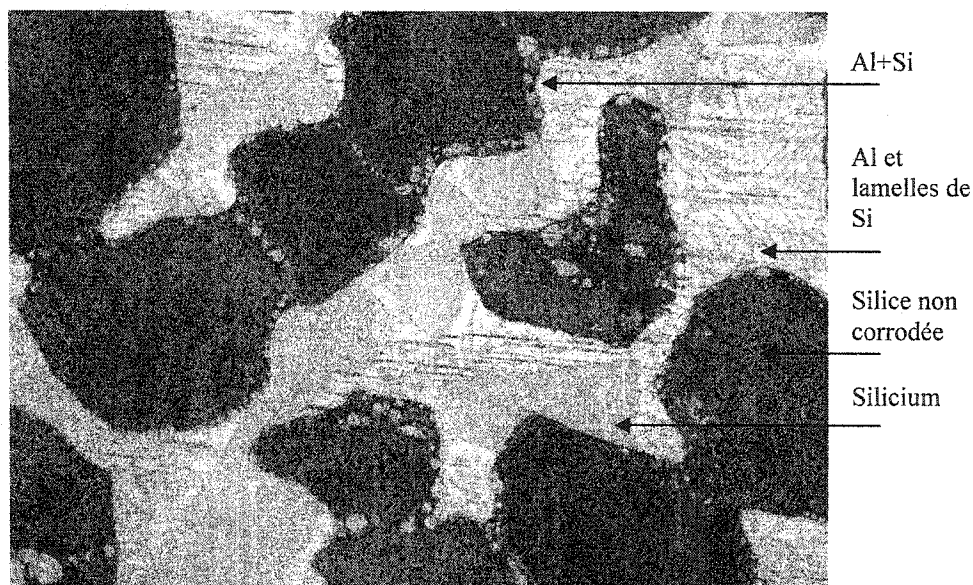
La cinétique de pénétration serait accélérée par le dégagement de chaleur de la réaction et par la libération du silicium métallique. Si on compare les deux profils, la pente est multipliée par quatre. La libération du silicium dans le métal liquide ne suffirait pas à expliquer cette augmentation.

### 6.1.3 Analyses micrographiques

Afin de mettre en évidence le phénomène de corrosion lorsque la silice est en contact avec de l'aluminium liquide, nous avons analysé les poudres après le test.



Figure 6-7 : Photographie de la poudre de silice corrodée à l'interface métal - poudre



*Figure 6-8 : Photographie de la poudre de silice pénétrée au front de pénétration*

Les deux photographies sont prises à différents endroits de la poudre pénétrée. La Figure 6-7 a été prise au niveau de l'interface métal - poudre. Le métal liquide a été en contact avec la poudre pendant une heure environ (temps nécessaire au métal pour pénétrer la poudre sur 8cm). La Figure 6-8 a été prise au front de pénétration. À cet endroit, le métal liquide a été en contact avec la poudre juste quelques minutes, c'est-à-dire le temps que le four refroidisse et que le métal se solidifie.

L'état des grains de silice est différent suivant si le métal est resté longtemps en contact avec la poudre. À l'interface, les grains de silice sont plus corrodés qu'au niveau du front de pénétration. Cette observation montre que le phénomène de corrosion intervient après celui de la pénétration, au bout de 30 minutes si on considère la courbe de cinétique.

En ce qui concerne le métal, la photographie de la Figure 6-8 présente des lamelles de silicium dans l'aluminium, ce qui indique une composition eutectique (Cf. section 2.2.1). La quantité de silicium dans le métal serait de 12% au niveau des lamelles et



supérieure à 12% au niveau des cristaux primaires, qui indiqueraient une composition hypereutectique. Dans la première photographie, le métal solidifié est de l'aluminium.

Lorsque l'aluminium est en contact avec la poudre de silice, la silice est réduite et le silicium passe dans le métal. Au fur et à mesure que le front avance dans la poudre, le silicium libéré avance avec le front de pénétration. C'est pour cette raison que l'on observe plus de silicium au front de pénétration qu'au niveau de l'interface.

Regardons le diagramme binaire aluminium – silicium, pour une température de 900°C :

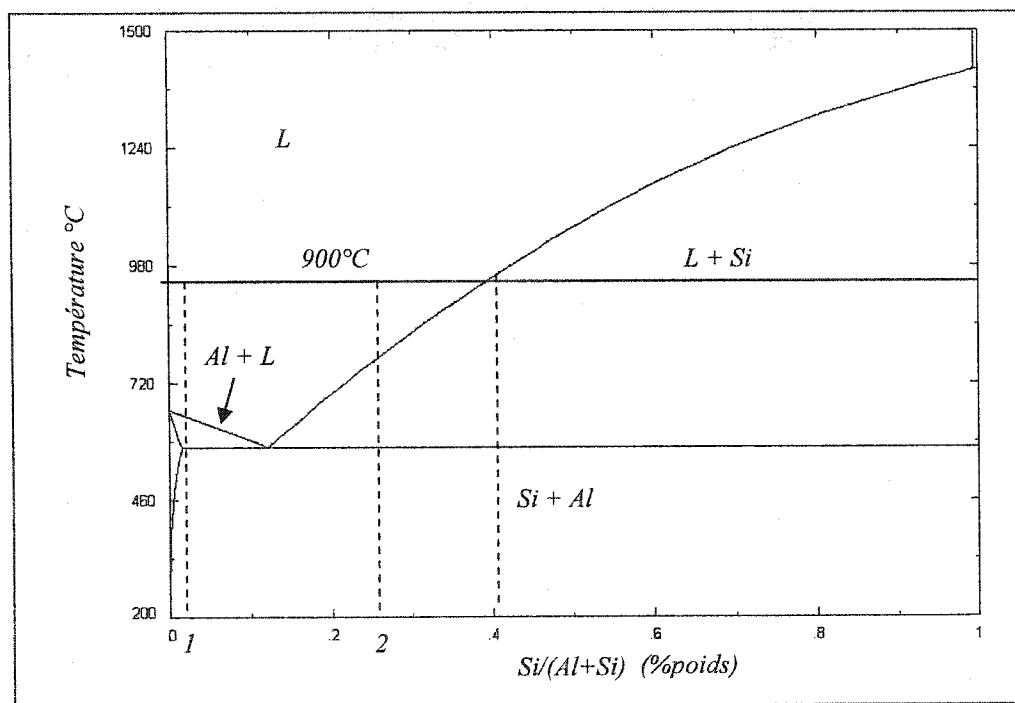


Figure 6-9 : Diagramme binaire Al - Si

La position 1 représente la position de l'interface métal - poudre. Le silicium ( $\leq 1,65\%$ ) est soluble dans l'aluminium, c'est pour cette raison que l'on ne voit pas de cristaux de silicium dans les observations micrographiques après refroidissement.

La position 2 représente la position du front de pénétration. La quantité de silicium (entraînée par l'écoulement du métal) dépasse la composition eutectique. En refroidissant, le silicium cristallise en lamelles et en cristaux primaires.

Si le pourcentage de silicium dans l'aluminium dépasse 40%, celui-ci est présent sous forme de cristaux dans le métal liquide. Les cristaux que l'on observe à la Figure 6-8 sont apparus soit lors du refroidissement du métal, soit au cours du test, dus à un pourcentage élevé de silicium dans l'aluminium. Nous n'avons pas pu évaluer la quantité de silicium présent dans l'alliage avant refroidissement, il nous est donc impossible de conclure sur ce sujet.

La photographie suivante montre un grain de silice à l'interface métal – poudre, corrodé sur son contour.



*Figure 6-10 : Photographie d'un grain de silice corrodé par l'aluminium pur*

Cinq points ont été analysés au MEB (Microscope Électronique à Balayage) semi quantitativement pour l'oxygène, l'aluminium et le silicium en % poids. Pour l'observation au microscope électronique, les échantillons sont envoyés au laboratoire du centre de recherche Arvida d'Alcan à Chicoutimi.

La figure qui suit montre la photographie du grain de silice corrodé et les différents points d'analyse. Les résultats sont donnés dans le Tableau 6-2.

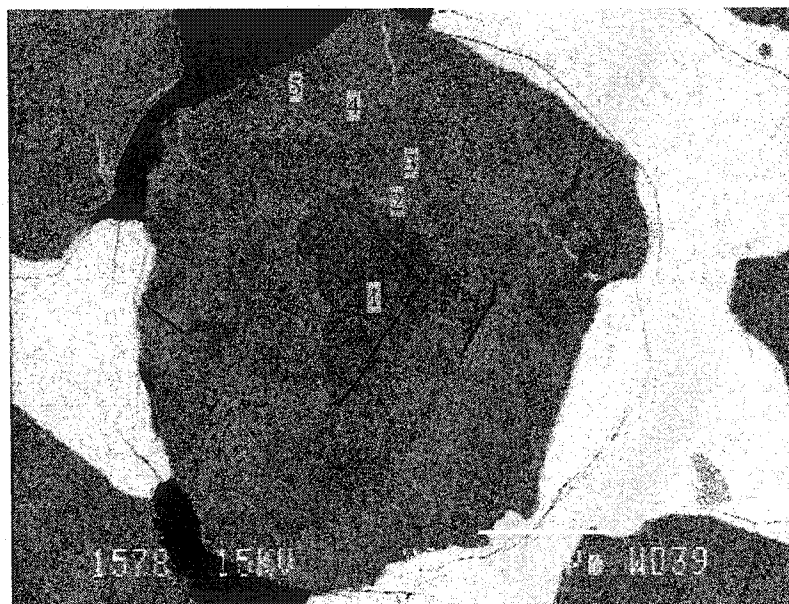


Figure 6-11 : Photographie du grain de silice corrodé avec localisation des points d'analyse

Tableau 6-2 : % poids dans les 5 zones sélectionnées

	%poids Oxygène	%poids Aluminium	%poids Silicium
Point #1	56,79	0,38	42,83
Point #2	37,51	57,25	5,24
Point #3	35,66	60,00	4,34
Point #4	37,15	51,05	11,81
Point #5	36,92	56,61	6,47

La Figure 6-12 représente les spectres d'analyse de phases par rayons X des points 1 et 2. La comparaison des pourcentages en poids en silicium et en aluminium entre ces deux points confirme la réduction de la silice par l'aluminium.

Pour le point 1 les pourcentages en poids en silicium et en oxygène sont élevés. On se situe donc dans la zone non corrodée, en présence de  $\text{SiO}_2$ . Pour le point 2, les pourcentages en poids en aluminium et en oxygène sont élevés. On se situe dans la partie corrodée. L'aluminium détecté peut être soit de l'aluminium métallique qui a diffusé ou pénétré dans le grain soit de l'alumine.

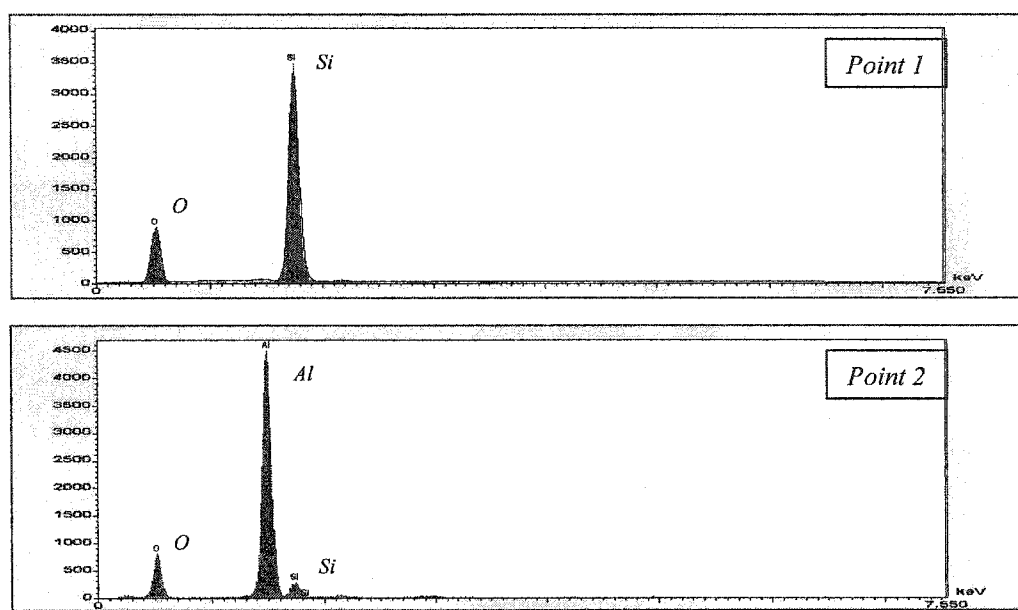


Figure 6-12 : Spectres d'analyse de phases des points 1 et 2

Dans le cas de la poudre d'alumine, aucune observation de corrosion n'a été faite. La poudre reste intacte et ne subit aucune transformation, quelque soit l'endroit où l'observation est faite.

#### 6.1.4 Conclusions

Les tests de cinétique nous ont permis d'établir deux cinétiques de pénétration. La première, avec la poudre d'alumine, suit la loi générale de pénétration établie précédemment et met en évidence la contribution de la capillarité, de la viscosité et de la pression métallostatique. La deuxième cinétique obtenue avec la poudre de silice, est séparée en deux parties. Le premier profil est semblable à celui obtenu dans le cas de la poudre d'alumine, correspondant à la loi générale de pénétration, fonction de  $\sqrt{t}$ . Au bout de 30 minutes de test, la cinétique augmente brutalement et reste fonction de  $\sqrt{t}$ . La hausse de température due à la réaction exothermique entre la silice et l'aluminium liquide, ainsi que la diminution de viscosité due à la libération de silicium dans le métal, explique l'augmentation de cinétique.

Dans les deux cas, la pénétration met un certain temps à démarrer. La durée de ce temps d'incubation est différente suivant si l'on considère la poudre de silice ou d'alumine. Il apparaît que le temps d'incubation est plus important dans le cas de la poudre de silice.

Le phénomène de corrosion de la silice a été observé par micrographie. La poudre n'a pas subi la même transformation lorsqu'elle se trouve à l'interface ou au front de pénétration. Nous avons observé que plus la poudre reste en contact avec le métal, plus elle est corrodée. Au front de pénétration, la poudre n'est quasiment pas corrodée. D'après les cinétiques obtenues, il semblerait que la pénétration s'effectue avant la corrosion.

La quantité de silicium dans le métal est elle aussi différente suivant si on se trouve à l'interface ou au front de pénétration. Au fur et à mesure que le métal avance dans la poudre, le silicium libéré est entraîné par l'écoulement. C'est pour cette raison que l'on observe plus de silicium au front de pénétration qu'à l'interface.

Les cinétiques obtenues dans le cas de la poudre de silice et d'alumine n'ont pas pu être reproduites. Quatre tests ont été faits pour chaque poudre mais un seul a permis de mettre en évidence une cinétique. Les autres tests ne montraient aucune pénétration

même au bout de 48 heures. La difficulté à reproduire les tests nous a amenés à une autre orientation, celle de l'étude des paramètres qui interviennent lors de la pénétration.

## **6.2 Deuxième série : « tests des paramètres »**

Cinq paramètres ont été testés séparément :

- Influence de la granulométrie
- Influence de la nature des poudres
- Influence de la nature du métal
- Influence de la température
- Influence de l'oxydation du métal

L'influence de l'oxydation du métal peut se démontrer de deux manières différentes, soit en utilisant le système du disque de graphite montré à la section 5.3.2.1, soit en faisant varier la surface de contact entre la poudre et le métal. Le disque de graphite permet de séparer la poudre du métal, le temps qu'il devienne liquide, mais permet aussi d'oter la couche d'oxyde, formée sur le métal, lorsque l'on retire le système. En augmentant la surface de contact, on fragilise la couche d'oxyde. Afin de tester ce paramètre, certains tests ont été réalisés directement dans le creuset de sécurité et non dans les tubes d'alumine. La surface de contact est ainsi multipliée par cinq entre les deux expériences.

Le Tableau 6-3 résume les paramètres qui ont été testés et dans quelles conditions.

Tableau 6-3 : Résumé des tests

Paramètres testés	valeurs	Paramètres constants
Granulométrie	275µm 390µm 462,5µm 550µm 1500µm	Poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ T = 900°C Al pur Pas de disque de graphite
Nature poudre	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - Al - Al+5%Mg $\text{SiO}_2$ - Al - Al+5%Mg	Poudre 390µm T = 900°C Pas de disque de graphite
Nature métal	Al pur - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ Al+5%Mg - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$	Poudre 390µm T = 900°C Pas de disque de graphite
Température	900°C 1200°C	Poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ 390µm Al pur Pas de disque de graphite
Oxydation du métal	Avec disque - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ Sans disque - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ Gros diamètre - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ Petit diamètre - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$	Poudre 390µm T = 900°C Al pur

### 6.2.1 Résultats

Le but de ces expériences est de mettre en évidence les paramètres qui influencent le plus la pénétration afin de trouver dans quelles conditions le métal pénètre la poudre de manière systématique. Ceci dans le but de pouvoir reproduire les tests pour les cinétiques de pénétration.

Nous avons testé la reproductibilité des résultats en répétant chaque test quatre fois. Le tableau suivant donne les conditions d'expérimentation, ainsi que le nombre de tests, sur les quatre, qui ont mené à la pénétration.

Tableau 6-4 : Résultats des tests

Tests	Conditions	Résultats sur 4 tests
1	Poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 275 $\mu\text{m}$ Al pur $T = 900^\circ\text{C}$ Pas de disque de graphite	0 test pénétré sur 4 tests
2	Poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 390 $\mu\text{m}$ Al pur $T = 900^\circ\text{C}$ Pas de disque de graphite	0 test pénétré sur 4 tests
3	Poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 462,5 $\mu\text{m}$ Al pur $T = 900^\circ\text{C}$ Pas de disque de graphite	0 test pénétré sur 4 tests
4	Poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 550 $\mu\text{m}$ Al pur $T = 900^\circ\text{C}$ Pas de disque de graphite	0 test pénétré sur 4 tests
5	Poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1500 $\mu\text{m}$ Al pur $T = 900^\circ\text{C}$ Pas de disque de graphite	0 test pénétré sur 4 tests



Tableau 6-4 : Résultats des tests (suite)

6	Poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 390 $\mu\text{m}$ Al+5%Mg T = 900°C Pas de disque de graphite	1 test pénétré sur 4 tests
7	Poudre $\text{SiO}_2$ , 390 $\mu\text{m}$ Al pur T = 900°C Pas de disque de graphite	0 test pénétré sur 4 tests
8	Poudre $\text{SiO}_2$ , 390 $\mu\text{m}$ Al+5%Mg T = 900°C Pas de disque de graphite	1 test pénétré sur 4 tests
9	Poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 390 $\mu\text{m}$ Al pur T = 1200°C Pas de disque de graphite	0 test pénétré sur 4 tests
10	Poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 390 $\mu\text{m}$ Al pur T = 900°C Avec disque de graphite	3 tests pénétrés sur 4 tests
11	Poudre $\text{SiO}_2$ , 390 $\mu\text{m}$ Al pur T = 900°C Avec disque de graphite	2 tests pénétrés sur 4 tests
12	Poudre $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 390 $\mu\text{m}$ Al pur T = 900°C Avec gros diamètre sans disque de graphite	0 test pénétré sur 4 tests
13	Poudre $\text{SiO}_2$ , 390 $\mu\text{m}$ Al pur T = 900°C Avec gros diamètre sans disque de graphite	0 test pénétré sur 4 tests

### 6.2.2 Discussion

Les paramètres qui semblent intervenir de manière plus importante dans la pénétration sont la nature du métal, avec l'utilisation de l'alliage Al+5%Mg, et l'oxydation du métal avec l'utilisation du disque de graphite pour empêcher une oxydation trop importante à l'interface métal - poudre.

Comme expliqué à la section 2.2.2, l'alliage de magnésium permet de former une couche d'oxyde poreuse et perméable. Afin de mettre en évidence les deux oxydes présents avec l'aluminium pur et l'alliage Al+5%Mg, nous avons observé les interfaces métal - poudre au microscope optique (Figure 6-13).

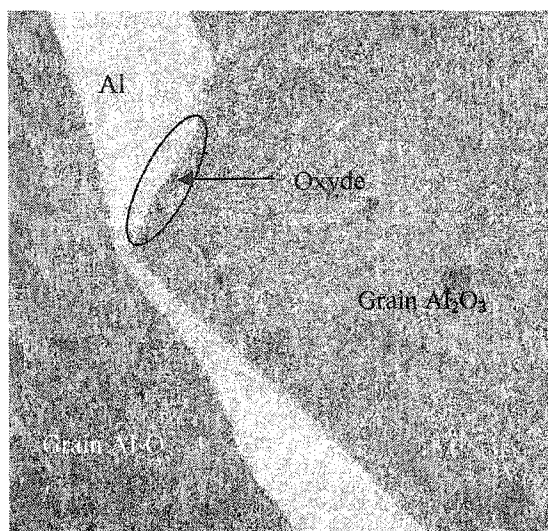
La couche d'oxyde est différente suivant si la poudre est en contact avec l'aluminium pur ou avec l'alliage de magnésium. Dans le cas de l'alliage de magnésium, l'oxyde contient des microcanaux remplis de métal. Avec l'aluminium pur, l'épaisseur de la couche est plus difficilement mesurable. Elle est plus fine et paraît continue.

Nous avons estimé son épaisseur dans les quatre configurations :

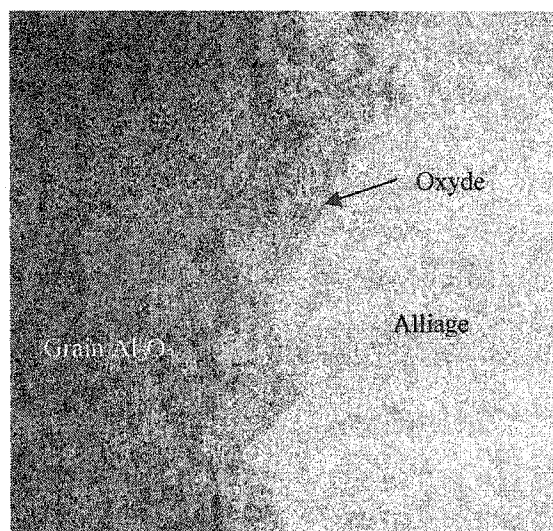
Tableau 6-5 : Épaisseur de la couche d'oxyde

Interface	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - Al	5 $\mu\text{m}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - Al+5%Mg	80 $\mu\text{m}$
$\text{SiO}_2$ - Al	15 $\mu\text{m}$
$\text{SiO}_2$ - Al+5%Mg	30 $\mu\text{m}$

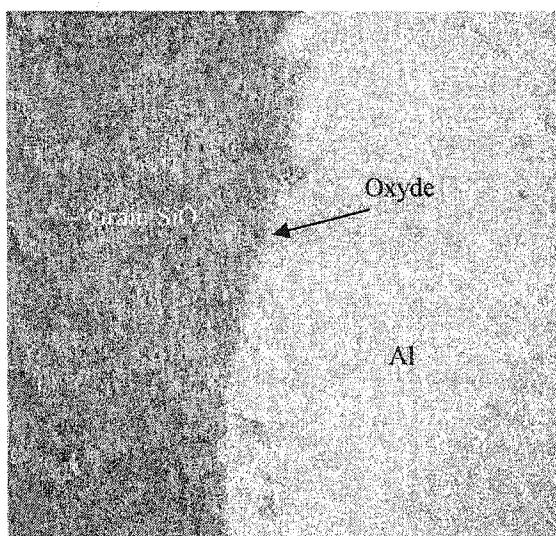
Les photographies suivantes mettent en évidence cette couche d'oxyde.



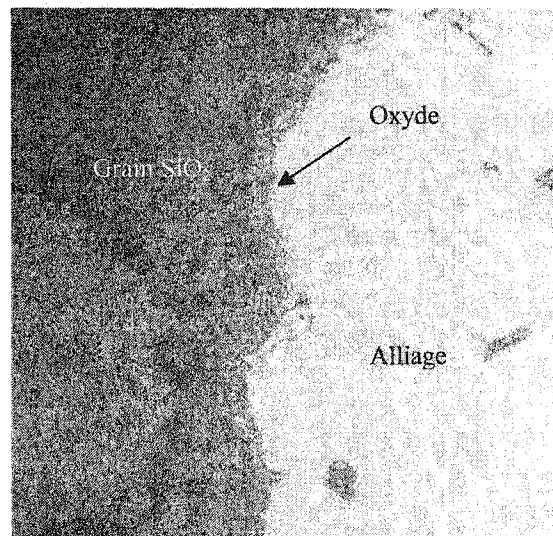
a)  $Al_2O_3$  - Al



b)  $Al_2O_3$  - Al+5%Mg



c)  $SiO_2$  - Al



d)  $SiO_2$  - Al+5%Mg

Figure 6-13 : Couche d'oxyde à l'interface métal - poudre à 900°C, photographies prises au même grossissement

La couche d'oxyde contient des microcanaux dans les cas b) et d). À l'inverse, les photographies a) et c) montrent une couche d'oxyde continue, de faible épaisseur, qui semble former une pellicule imperméable au métal. Les autres paramètres testés ne semblent pas jouer un rôle important dans la pénétration.

Quatre expériences ont donc été réalisées en rassemblant les conditions de pénétration c'est-à-dire en présence du disque de graphite, avec l'alliage Al+5%Mg, pour une poudre d'alumine de 390 $\mu$ m à 900°C. De ces quatre expériences aucune n'a abouti à la pénétration de la poudre. La couche d'oxyde semble se former immédiatement, une fois que le métal se trouve en contact avec l'air contenu dans la poudre. Un autre montage, qui permette d'obtenir pénétration même avec la présence de cette couche d'oxyde, a donc été envisagé.

### **6.2.3 Conclusions**

Les expériences effectuées dans cette série de tests visaient à établir des conditions idéales, aboutissant à une pénétration systématique de la poudre. De tous les paramètres, seules la nature du métal et l'oxydation ont joué un rôle dans la pénétration. Même en regroupant ces deux conditions favorables à la pénétration, les tests n'ont pas pu être reproduits. L'oxydation du métal ne nous permet pas d'obtenir des résultats reproductibles de pénétration. Si la couche est trop protectrice, aucune pénétration n'aura lieu. La difficulté du problème est que cette oxydation est inévitable et incontrôlable lorsque l'on travaille sous air. Une autre série de tests a donc été établie.

## **6.3 Troisième série : tests avec pression extérieure**

Afin de poursuivre les tests, nous devons réussir à contourner le problème de l'oxydation. Nous avons créé un nouveau montage qui permet d'agir directement sur cette couche d'oxyde. Comme expliqué dans la partie expérimentale, une pression extérieure est appliquée sur le métal pour forcer celui-ci à pénétrer la poudre. Les tests ont pour but de mettre en évidence l'influence de la granulométrie, de la nature de la

poudre, de la nature du métal, du temps de maintien et de la température sur la pression requise pour initier la pénétration.

### 6.3.1 Influence des paramètres

#### 6.3.1.1 Nature de la poudre et granulométrie

Chaque test a été reproduit quatre fois. Sur chaque graphique, apparaissent les résultats des quatre tests ainsi que la courbe des valeurs moyennes. La Figure 6-14 et la Figure 6-16 montrent les valeurs de la pression appliquée requise pour initier la pénétration suivant la granulométrie de poudre à faire pénétrée.

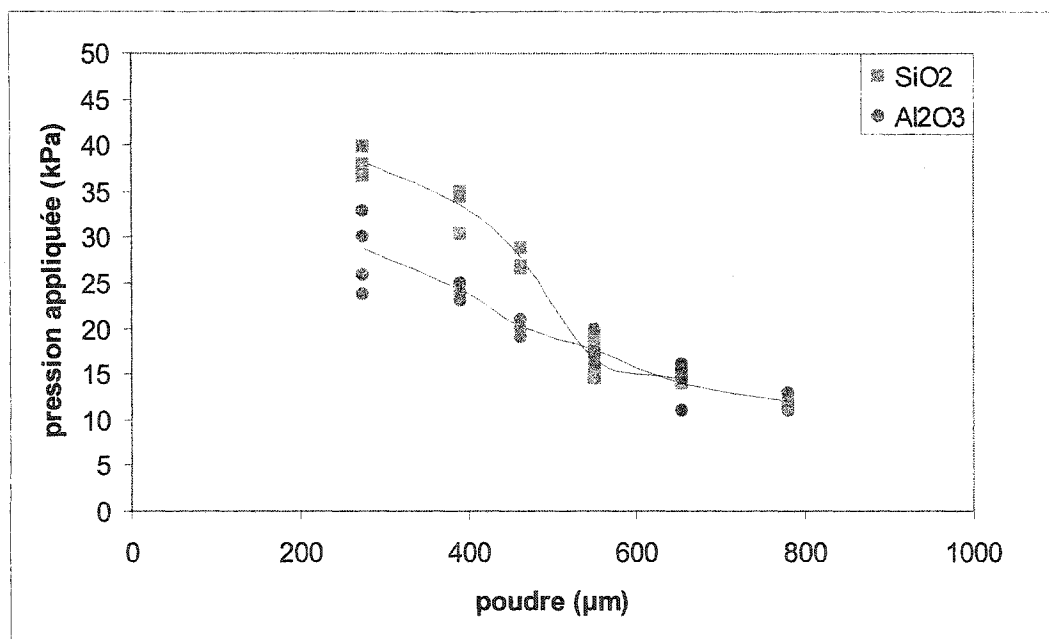


Figure 6-14 : Évolution de la pression appliquée requise pour initier la pénétration en fonction de la granulométrie de la poudre testée ; Cas de l'aluminium pur

L'évolution de la pression appliquée suivant la taille de la poudre semble suivre une loi en  $1/R$  dans le cas de la poudre d'alumine.

Si on ajoute une courbe de tendance en  $1/R$  sur la courbe expérimentale obtenue avec la poudre d'alumine, on obtient l'équation suivante :

$$\Delta P = 9/R_{\text{poudre}}$$

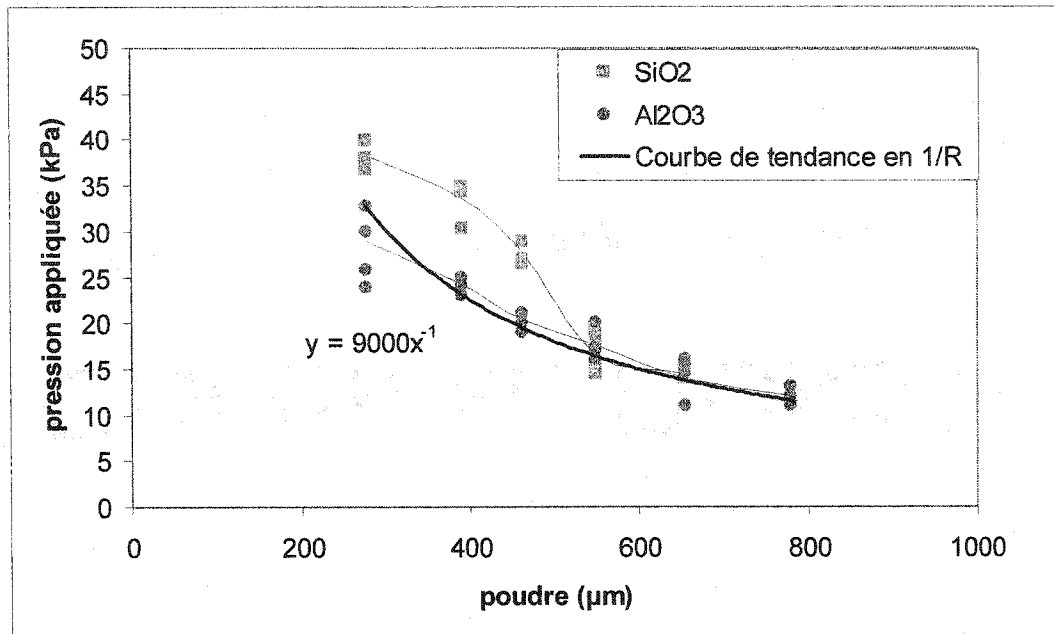


Figure 6-15 : Comparaison de la courbe expérimentale avec la courbe de tendance évoluant en  $1/R$ , cas de l'aluminium pur

La pression capillaire dépend de la taille de la poudre d'après l'équation suivante :

Équation 3-14 
$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{R}$$

Si on considère que l'évolution de la courbe de tendance suit la même évolution que la pression capillaire :

$$\Delta P = \frac{9}{R_{\text{poudre}}} = \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{R_{\text{pore}}}$$

Le rayon du pore (capillaire) peut être relié au rayon de la poudre en considérant que le métal peut pénétrer la poudre en s'infiltrant au travers des plus petits sites

interstitiels, c'est-à-dire les sites triangulaires. Le rapport entre le rayon du pore et le rayon de la poudre est de 1/6, c'est-à-dire 0,16.

$$\Delta P = \left| \frac{2\gamma_{lg} \cos \theta}{R_{pore}} \right| = \left| \frac{2 \times 6 \times \gamma_{lg} \cos \theta}{R_{poudre}} \right|$$

$$\Rightarrow |2 \times 6 \times \gamma_{lg} \cos \theta| = 9$$

$$\Rightarrow \gamma_{lg} = 1,5 J / m^2$$

En fixant la valeur de l'angle de contact à 900°C ( $\theta = 120^\circ$ ), on trouve une énergie de surface égale à 1,5J/m<sup>2</sup>. Sachant que la littérature donne une valeur de l'énergie de surface de l'aluminium à 900°C, égale à 0,840J/m<sup>2</sup>, la pression appliquée pour initier la pénétration pourrait se rapprocher de la pression capillaire.

Les valeurs de l'angle de mouillage et de l'énergie de surface données dans la littérature sont à employer avec précaution car ces valeurs dépendent fortement du temps et des conditions de test.

Si on considère le cas de l'alliage Al-5%Mg, on obtient les résultats expérimentaux suivants :

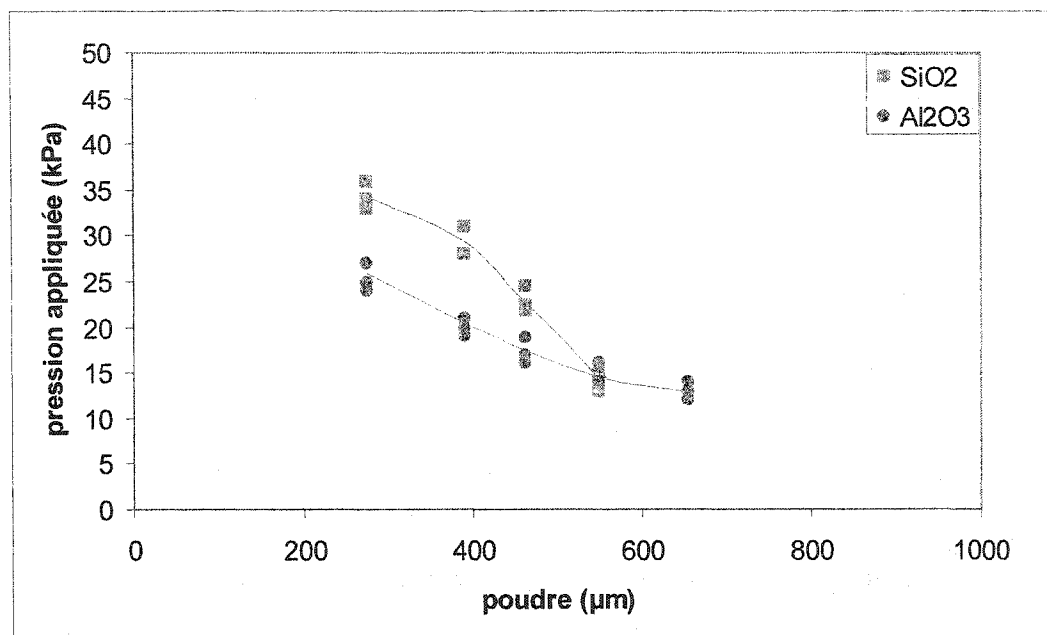


Figure 6-16 : Évolution de la pression appliquée requise pour initier la pénétration en fonction de la granulométrie de la poudre testée ; cas de l'alliage Al+5%Mg

La tendance des courbes expérimentales est la même que dans le cas des tests réalisés avec l'aluminium pur.



Si on considère une courbe de tendance évoluant en  $1/R$  :

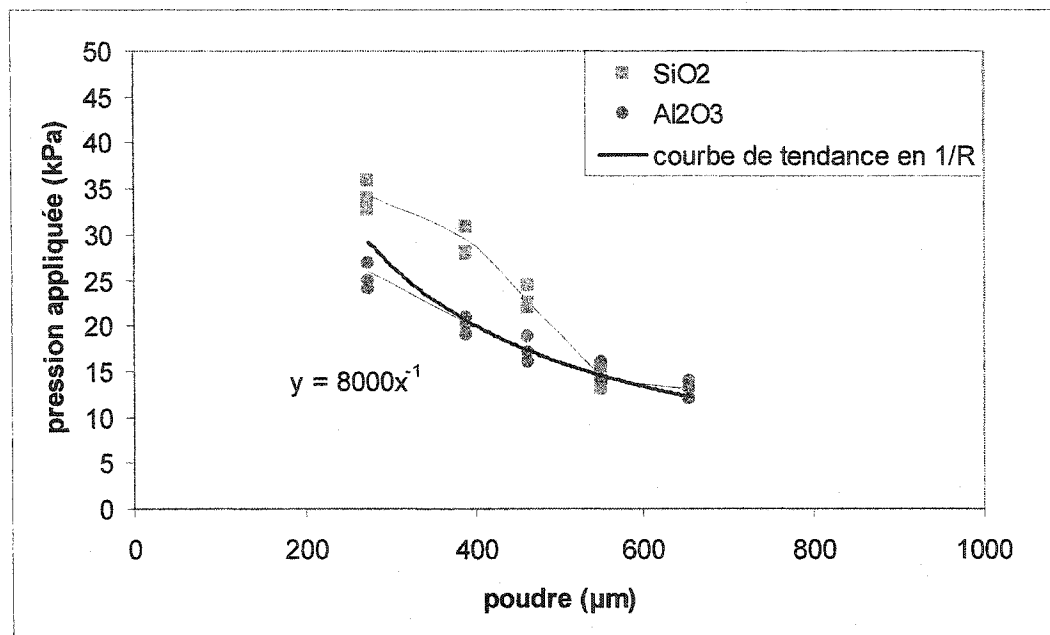


Figure 6-17 : Comparaison de la courbe expérimentale avec la courbe de tendance évoluant en  $1/R$ , cas de l'alliage Al+5%Mg

L'équation de la courbe de tendance est :  $\Delta P = 8/R$ .

La constante de l'équation est inférieure à celle obtenue dans le cas de l'aluminium ; le produit  $(\gamma_{lg} \cos\theta)$  est donc plus petit dans le cas de l'alliage. En effet, l'ajout de magnésium diminue la valeur de l'angle de mouillage et l'énergie de surface du métal<sup>22</sup>.

Les courbes obtenues avec la poudre de silice n'ont pas la même évolution, aussi bien dans le cas de l'aluminium que dans le cas de l'alliage. L'évolution de la pression capillaire ne prend pas en compte les phénomènes de corrosion. C'est pour cette raison que l'interprétation est plus difficile dans le cas de la poudre de silice.

Nous pouvons remarquer que dans les deux cas, la pression appliquée est plus importante pour la poudre de silice que pour la poudre d'alumine. Lorsque la poudre de

silice est en contact avec le métal elle est réduite. Le produit de corrosion suite à cette réaction pourrait constituer un obstacle supplémentaire à la pénétration. La pression requise pour initier la pénétration est donc plus importante.

À partir de 550 $\mu\text{m}$ , les deux courbes se rejoignent. Nous pouvons supposer qu'à partir d'une certaine granulométrie, la couche formée par le produit de corrosion (dans le cas de la poudre de silice) n'est pas continue dû à l'espacement et à la taille des grains, donc la pression requise pour initier la pénétration est la même pour l'alumine que pour la silice. Le produit de corrosion ne constitue plus un obstacle à la pénétration.

#### 6.3.1.2 Nature du métal

Les courbes suivantes reprennent les mêmes résultats pour comparer l'effet de la nature du métal sur les valeurs de la pression appliquée.

##### Cas de la poudre d'alumine :

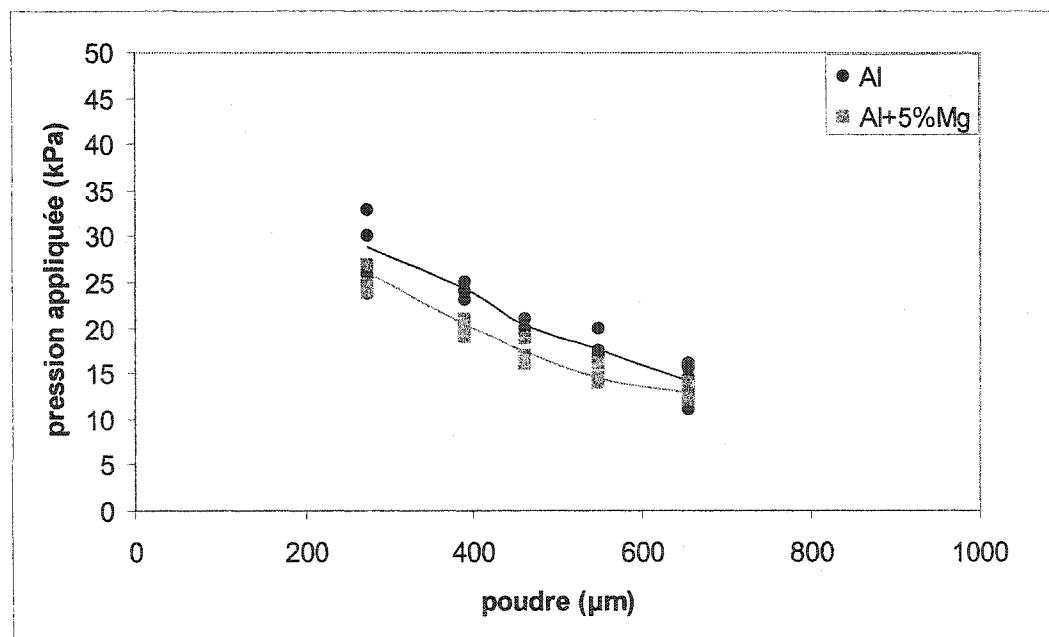


Figure 6-18 : Évolution de la pression appliquée requise pour initier la pénétration en fonction de la granulométrie de la poudre testée ; cas de l'alumine

Cas de la poudre de silice :

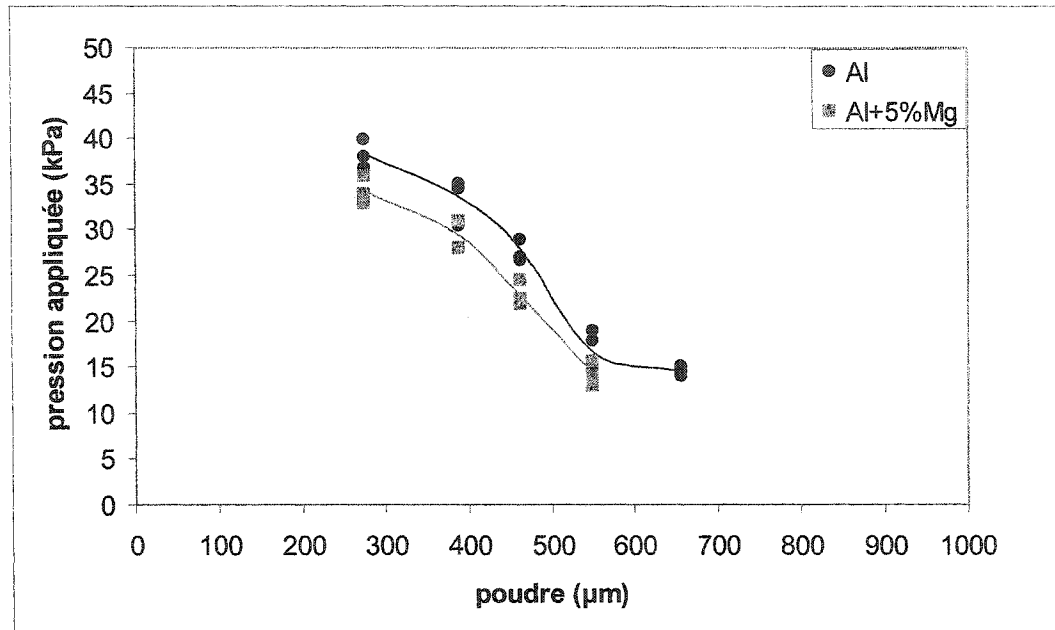


Figure 6-19 : Évolution de la pression appliquée requise pour initier la pénétration en fonction de la granulométrie de la poudre testé ; cas de la poudre de silice

Les résultats présentés dans ces deux courbes sont les mêmes que précédemment, mais organisés de manière différente. Les courbes obtenues pour la poudre d'alumine suivent une loi en  $1/R$ , basée sur la loi de la pression capillaire.

La pression requise pour avoir pénétration est toujours plus élevée dans le cas de l'aluminium pur que dans le cas de l'alliage. Cette observation va dans le même sens que les conclusions du chapitre précédent, à savoir que la couche d'oxyde qui se forme dans le cas de l'aluminium pur est plus protectrice que dans le cas de l'alliage. La pression requise pour la pénétration est donc plus élevée. Une autre explication est que l'angle de mouillage et l'énergie de surface sont plus faibles lorsque l'on ajoute du magnésium au métal.

### 6.3.1.3 Temps de maintien

Le temps de maintien est le nom donné au temps qui s'écoule entre le moment où le métal devient liquide et le moment où on commence à appliquer une pression. Nous avons fait varier ce paramètre pour savoir s'il a une quelconque influence sur la valeur de la pression.

Le test n'a été réalisé qu'avec la poudre de silice de  $390\mu\text{m}$  et l'aluminium pur. La Figure 6-20 montre les résultats obtenus.

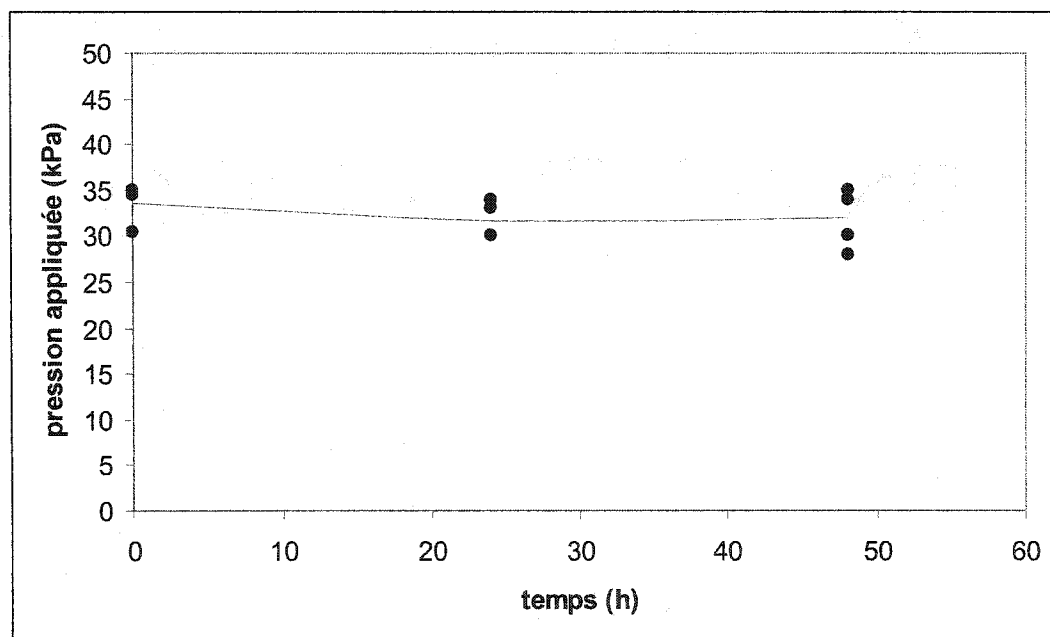
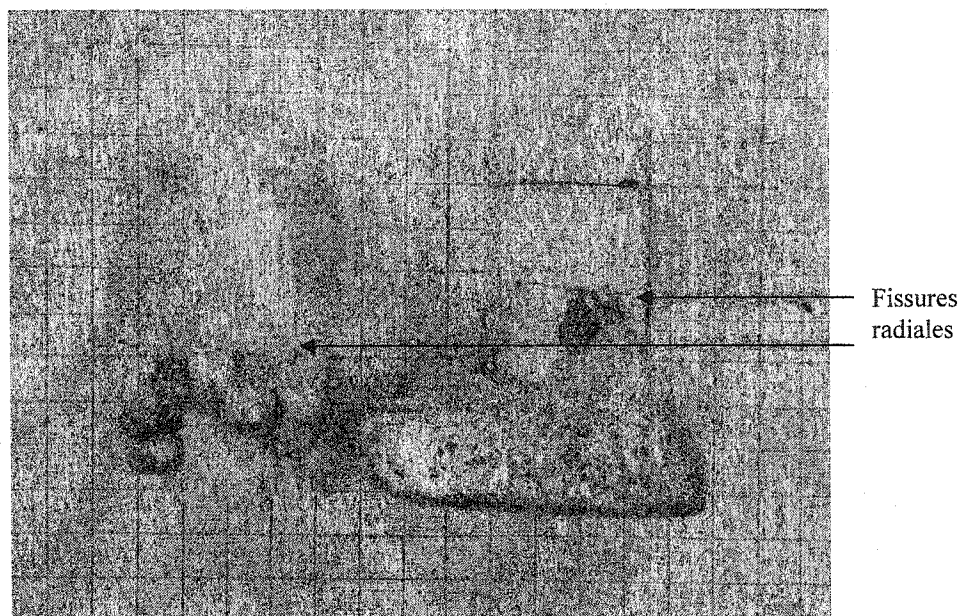


Figure 6-20 : Variation de la pression en fonction du temps de maintien, cas de la poudre de silice et de l'aluminium pur

Le temps imposé avant le début du test n'a pas d'effet visible, comme le montre la figure ci-dessus. Afin de gagner du temps au cours des tests, la pression est appliquée sur le métal dès que celui-ci devient liquide (sachant que même si on attendait 48 heures, les valeurs seraient identiques).

Une observation a été faite pour tous les tests réalisés avec la poudre de silice et l'aluminium pur. Lors de la pénétration, le tube se fissure radialement, l'aluminium se déverse et ne pénètre plus la poudre. Les photographies suivantes montrent les tubes fissurés après un test de pénétration de l'aluminium pur dans la poudre de silice.



*Figure 6-21 : Tubes fissurés lors de la pénétration de l'aluminium pur dans la poudre de silice*

Afin de comprendre le phénomène qui provoque ces fissures, nous avons installé des thermocouples à l'extérieur du tube, au niveau de l'interface métal - poudre. Cette expérience a été réalisée avec les deux poudres et les deux métaux, afin de faire une comparaison.

Les thermocouples enregistrent la température pendant la durée du test. La figure suivante montre l'évolution de la température au niveau de l'interface en fonction du temps, pour les quatre configurations.

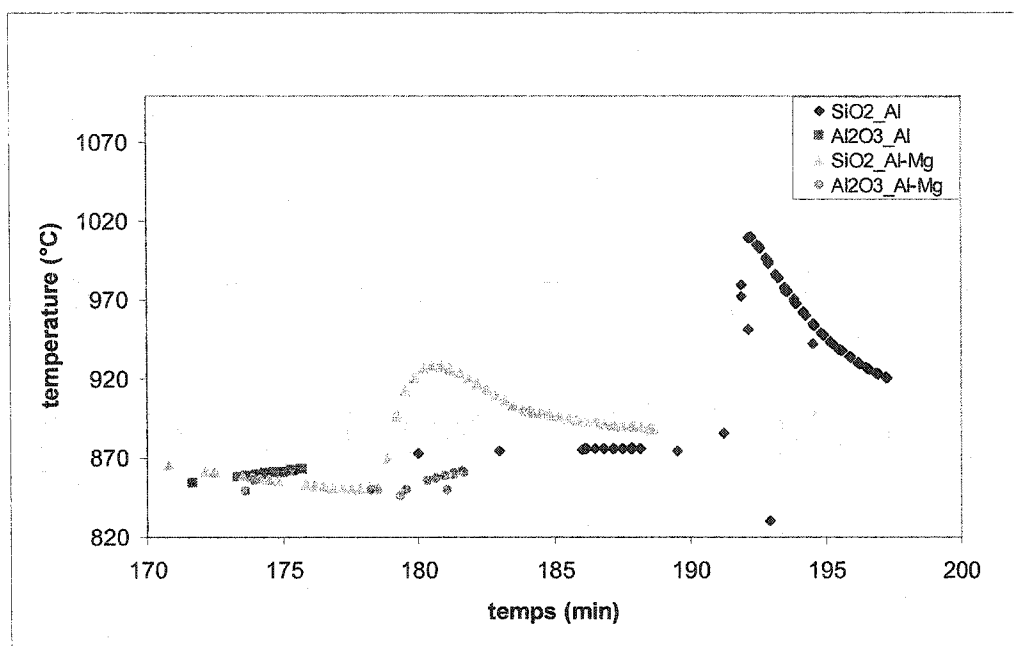


Figure 6-22 : Évolution de la température en fonction du temps

L'augmentation de la température dans le tube, au moment de la pénétration, n'est visible que dans le cas de la poudre de silice. Les tests réalisés avec la poudre d'alumine ne font intervenir aucune réaction exothermique conduisant à une augmentation locale de la température.

Nous pouvons lire les valeurs suivantes :

$\Delta T = 135^{\circ}\text{C}$  pour  $\text{SiO}_2$  - Al pur en une minute

$\Delta T = 78^{\circ}\text{C}$  pour  $\text{SiO}_2$  - Al+5%Mg en deux minutes

La valeur de l'augmentation de la température est sous estimée. Pour avoir une valeur réaliste, le thermocouple aurait dû être placé dans le métal et au niveau de la zone fissurée.

Un calcul effectué avec le logiciel de thermodynamique FAIT (Formation Analytique Interactive en Thermodynamique), nous a permis d'estimer l'augmentation de température, lors de la réaction exothermique entre la silice et le métal. Le delta T est de l'ordre de  $500^{\circ}\text{C}$  lorsque l'aluminium pénètre la silice et est de  $800^{\circ}\text{C}$  dans le cas du

magnésium. Ces valeurs montrent bien que la réaction entre la silice et le métal est une réaction très exothermique. Ce dégagement d'énergie semblerait être la cause de la fissuration des tubes.

Dans le cas de l'alliage de magnésium, les tubes ne se fissurent pas, même si les calculs avec FAIT montrent une réaction encore plus exothermique. Le logiciel ne prend en compte que la thermodynamique du système, et non la cinétique. Au moment du test, la réaction exothermique qui se produit dans le cas de l'alliage n'a peut être pas encore eu lieu.

La température s'évacue lentement comme le montre les enregistrements des thermocouples. L'évacuation se fait par l'ouverture du tube (1,58cm de diamètre interne) et par les parois du tube. Le tube étant en alumine dense, la chaleur met du temps à s'évacuer. De plus, le dispositif étanche ralentit l'évacuation de la chaleur par l'ouverture du tube.

Cette observation ne s'est jamais faite dans les autres montages car la chaleur était libre de s'évacuée par le haut du tube.

#### *6.3.1.4 Température*

Cette série de tests vise à étudier l'influence de la température sur la pression appliquée. Pour ceci, les expériences réalisées avec la poudre d'alumine et l'aluminium à 900°C ont été reprises à 750°C et à 1000°C.

Si on fait une comparaison des résultats obtenus aux trois températures, nous obtenons la figure qui suit.

Les trois courbes semblent avoir la même tendance. Il est difficile de mettre en évidence l'effet de la température par l'interprétation de ces résultats.

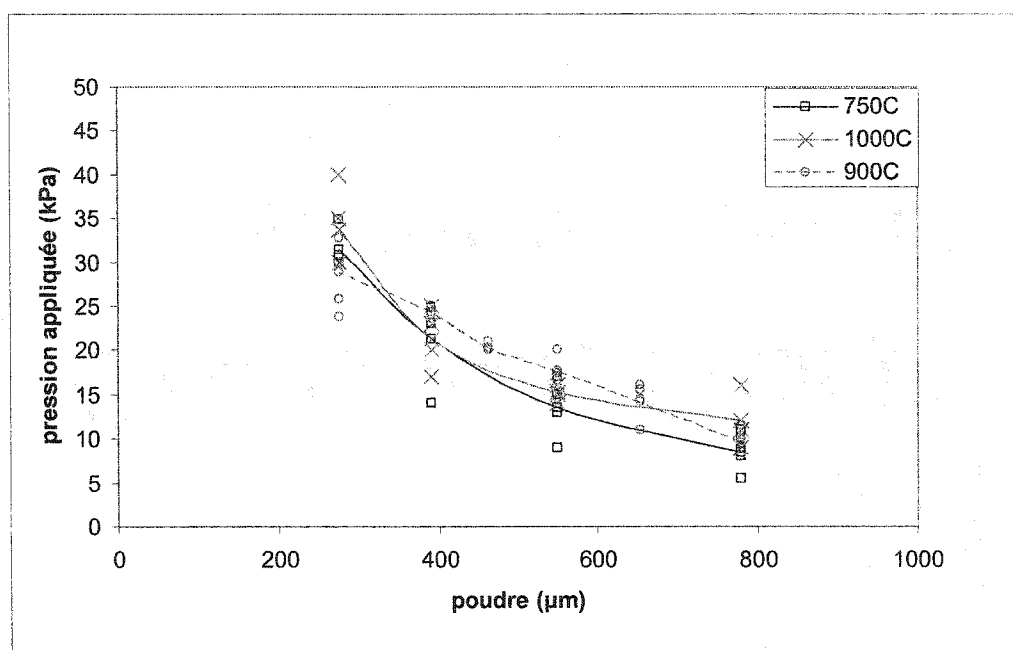


Figure 6-23 : Évolution de la pression appliquée requise pour initier la pénétration en fonction de la granulométrie de la poudre testée à 750°C, 900°C et 1000°C

La pression appliquée semble évoluer en fonction de  $1/R$ , si on regarde la tendance générale des courbes.

D'après la littérature, la température devrait influencer la pression appliquée. Lors des interprétations des tests précédents nous avons conclu que l'évolution de la pression appliquée en fonction de la granulométrie est semblable à celle de la pression capillaire, dans le cas de la poudre d'alumine.

L'expression de la pression capillaire dépend de l'angle de mouillage et de l'énergie de surface du métal. Ces deux facteurs évoluant avec la température<sup>18,22</sup>, les courbes obtenues devraient montrer une influence de la température. Lorsque la température augmente, l'angle de mouillage diminue ainsi que l'énergie de surface.



La couche d'oxyde qui se forme à l'interface métal - poudre dépend elle aussi de la température. La cinétique d'oxydation est plus rapide à haute température, donc les tests effectués à 1000°C devraient montrer plus d'oxydation que ceux faits à 750°C. La pression appliquée devrait, de ce fait, être plus importante pour casser la couche d'oxyde.

Si on prend en compte l'évolution de l'angle de mouillage et de l'énergie de surface, la pression appliquée devrait être plus faible à haute température ; et si on prend en compte l'oxydation du métal, la pression appliquée devrait être plus importante à haute température. Ces deux tendances s'opposent et semblent annuler l'effet de la température.

Si on ne prend en compte que le phénomène d'oxydation du métal, la pression appliquée à 1000°C devrait être plus importante du fait que la couche d'oxyde est plus difficile à casser. La pression appliquée représenterait la force mécanique nécessaire pour casser la couche d'oxyde. La force atteint donc la résistance à la rupture en tension de la couche d'oxyde. Afin de mettre ceci en équation, imaginons un modèle mécanique simple.

Nous pouvons assimiler la couche d'oxyde à une poutre rectiligne de section rectangulaire, en appui sur la poudre, subissant une déformation en flexion. La pression appliquée est considérée comme une charge répartie  $q$  sur toute la longueur  $l$  de la poutre.

La Figure 6-24 montre la schématisation de la couche d'oxyde :

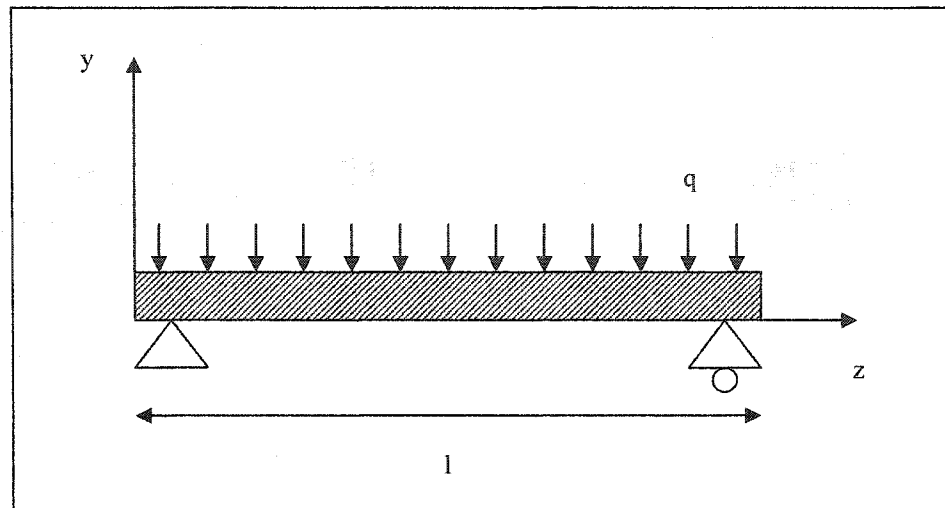


Figure 6-24 : Schématisation de la couche d'oxyde

Les deux appuis schématisés représentent des grains de la poudre sur lesquels est appuyée la couche d'oxyde, comme le montre la figure qui suit.

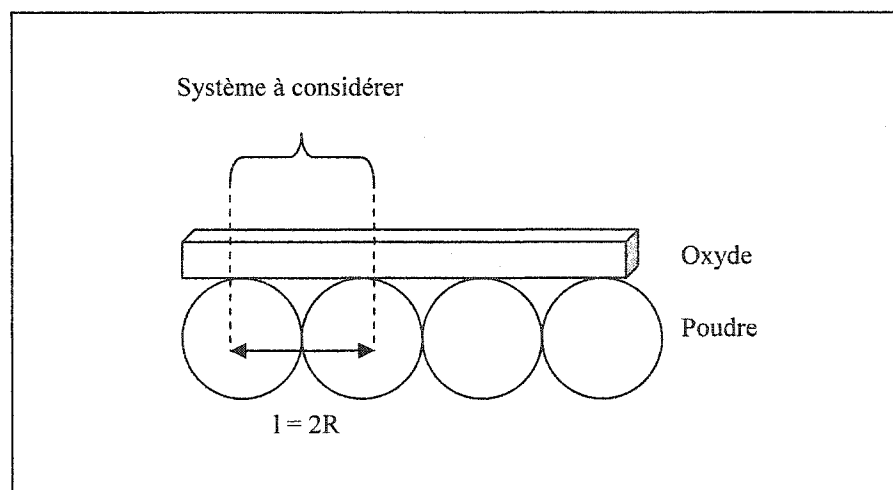


Figure 6-25 : Schéma du système poudre - oxyde

D'après les fondements issus de la résistance des matériaux<sup>30</sup>, la contrainte maximale ( $Pa$ ) que peut supporter la poutre s'exprime par l'équation qui suit :

$$\text{Équation 6-1} \quad \sigma_{\max} = \frac{3ql^2}{2bh^2}$$

Avec  $q$  = charge répartie ( $N/m$ )

$l$  = longueur de la poutre =  $2R$  ( $m$ )

$b$  et  $h$  = largeur et hauteur de la poutre (couche d'oxyde) ( $m$ )

La pression appliquée ( $Pa$ ) peut être définie comme étant la charge répartie divisée par la largeur de la poutre :

$$\text{Équation 6-2} \quad q = P_{\text{appliquée}} \times b$$

$$\text{Équation 6-3} \quad \Rightarrow \sigma_{\max} = \frac{3P(2R)^2}{2h^2}$$

$$\text{Équation 6-4} \quad \Rightarrow P_{\text{appliquée}} = \frac{\sigma_{\max} \times h^2}{6R^2}$$

À haute température, la pression appliquée pourrait donc être une combinaison entre la pression capillaire (Équation 3-14) et la pression nécessaire pour casser la couche d'oxyde (Équation 6-4).

$$\begin{aligned} \text{Équation 6-5} \quad P_{\text{appliquée}} &= \frac{\sigma_{\max} \times h^2}{6R_{\text{poudre}}^2} + \frac{2\gamma_{\text{lg}} \cos \theta}{R_{\text{pores}}} \\ \Rightarrow P_{\text{appliquée}} &= \frac{\sigma_{\max} \times h^2}{6R_{\text{poudre}}^2} + \frac{2 \times 6 \times \gamma_{\text{lg}} \cos \theta}{R_{\text{poudre}}} \end{aligned}$$

Si on fixe toutes les valeurs :

$$\begin{aligned} \sigma_{\max} &= 100 \text{ MPa} \\ h &= 10 \mu\text{m} \\ \text{à } 1000^\circ\text{C:} \quad \gamma_{\text{lg}} &= 0,820 \text{ J/m}^2 \\ \theta &= 100^\circ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\max} &= 100 \text{ MPa} \\ h &= 1 \mu\text{m} \\ \text{à } 750^\circ\text{C:} \quad \gamma_{\text{lg}} &= 0,860 \text{ J/m}^2 \\ \theta &= 130^\circ \end{aligned}$$

Des observations micrographiques au MEB de la couche d'oxyde, faites par le centre de recherche de Alcan, sur de l'aluminium fondu à  $1000^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$  montre un effet de la température. L'épaisseur de la couche d'oxyde est égale à environ  $10 \mu\text{m}$  à  $1000^\circ\text{C}$  et à environ  $1 \mu\text{m}$  à  $750^\circ\text{C}$ .

L'équation de la pression appliquée est surtout influencée par la contribution de la pression capillaire.

Si on trace l'évolution de la pression appliquée en fonction de la granulométrie de la poudre testée, avec les valeurs ci-dessus, on obtient une courbe qui se rapproche des courbes expérimentales obtenues à  $1000^\circ\text{C}$  et à  $750^\circ\text{C}$  (Figure 6-26 et Figure 6-27).

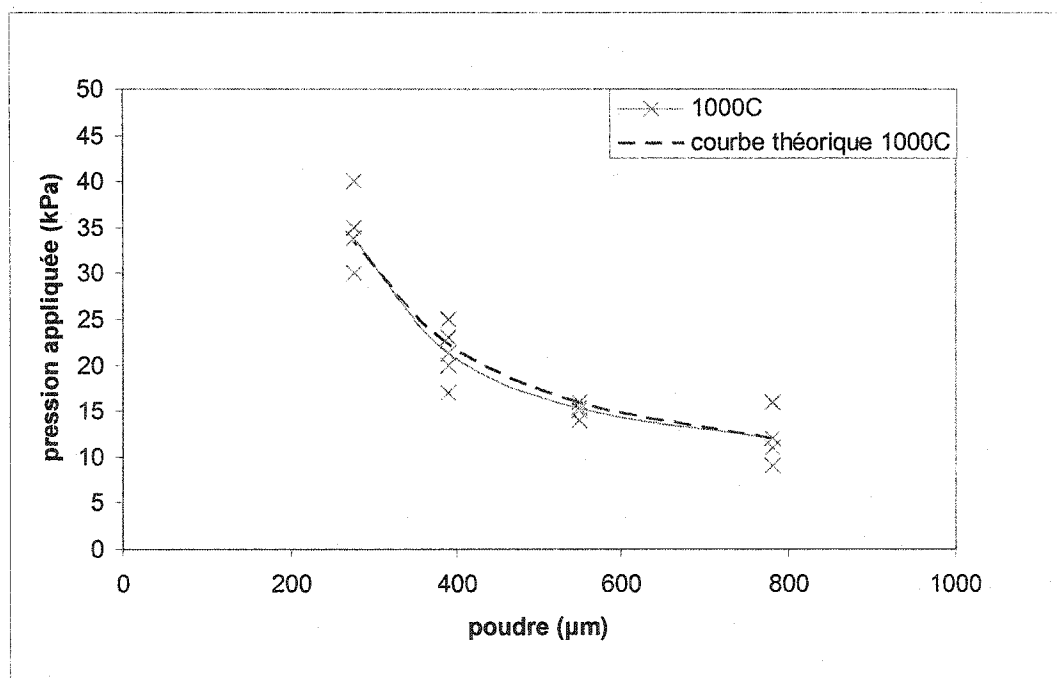


Figure 6-26 : Comparaison entre la courbe expérimentals obtenue à  $1000^\circ\text{C}$  et la courbe basée sur le modèle théorique

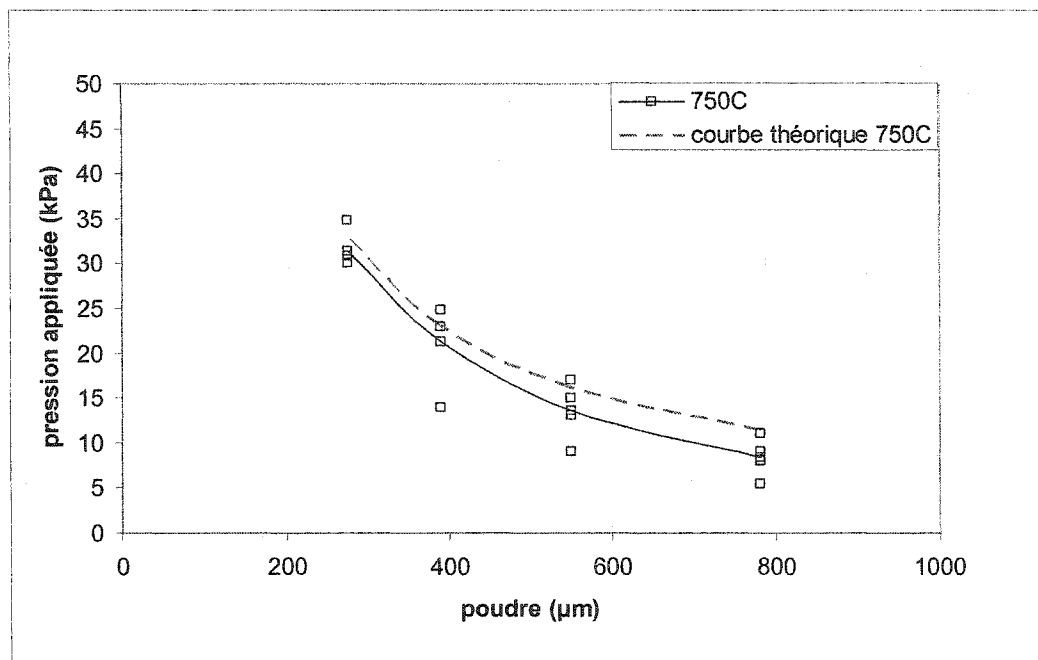


Figure 6-27 : Comparaison entre la courbe expérimentals obtenue à 750°C et la courbe basée sur le modèle théorique

Les courbes théoriques et expérimentales sont assez proches. Cette observation valide l'Équation 6-5, qui définit la pression appliquée comme une combinaison de la pression capillaire et de la force nécessaire pour casser la couche d'oxyde formée à l'interface. Les courbes théoriques à 1000°C et 750°C sont quasiment identiques. La courbe expérimentale obtenue à 1000°C correspond mieux au modèle théorique que la courbe expérimentale obtenue à 750°C. Cette observation montre que le modèle théorique, basé sur une combinaison de deux pressions, est plus valable à haute température qu'à basse température. En effet, à haute température la couche d'oxyde a une épaisseur suffisante pour ne pas être négligée.

#### 6.4 Conclusions

Les expériences effectuées avec ce montage nous ont permis de mettre en relation la pression extérieure et la pression capillaire. L'effet de la nature du métal confirme ce qui a été dit dans les conclusions précédentes. L'utilisation de l'alliage Al+5%Mg favorise la pénétration de part sa couche d'oxyde non protectrice. La température influence l'angle de mouillage, l'énergie de surface et l'épaisseur de la couche d'oxyde. La pression extérieure est donc une combinaison entre la pression capillaire et la pression nécessaire pour casser la couche d'oxyde. À haute température, la contribution de la pression appliquée pour rompre la couche d'oxyde devient importante contrairement à basse température, où l'épaisseur de la couche est faible.

## 7 APPLICATION A UN CAS CONCRET

Une application à un cas concret est nécessaire pour voir un intérêt industriel aux travaux de recherche effectués. Pour ceci, des tests ont été réalisés avec des bétons réfractaires, afin de donner une autre dimension aux résultats. Les deux bétons testés sont de même nature mais de porosités différentes.

### 7.1 Caractéristiques des bétons

Les deux bétons testés ont la même composition chimique (Tableau 7-1) :

*Tableau 7-1 : Caractéristiques des bétons testés*

	C-6070-3 sans additif « non mouillant »	LWI-28
% Alumine	57,29%	53,85%
% Silice	30%	36,87%
% Autres	12,71%	9,28%
% Eau	5 %	22,7%
% Porosité	17,1%	38%

Le pourcentage d'eau nécessaire pour couler les bétons nous donne une indication sur la porosité finale. Des tests de porosité ont été effectués sur ces deux bétons pour évaluer leur pourcentage de porosité. Le béton LWI-28 est classé dans les bétons isolants (à haute porosité) et le béton C-6070-3 est classé parmi les bétons denses (à faible porosité).

D'après les caractéristiques des deux bétons, le béton isolant (LWi-28) ayant le plus de porosité, des agrégats poreux et une plus haute teneur en silice devrait être le plus corrodé suite aux tests effectués.

## 7.2 Procédure expérimentale

Après avoir été coulés, les bétons sont séchés une journée à l'air libre. Une étape de séchage de 24 heures à l'étuve est nécessaire avant la cuisson, pour éliminer l'humidité. La cuisson se fait à  $1200^{\circ}\text{C}$  pendant 5 heures, dans un four électrique qui monte à température à une vitesse de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Ils sont ensuite découpés à l'aide d'une scie circulaire diamantée, pour obtenir des échantillons de  $1 \times 1 \times 6$  pouces<sup>3</sup>. Ils présentent au moins une face d'origine et une face découpée pour comparer l'éventuelle différence de résistance à la corrosion.

Ces échantillons sont disposés dans un creuset d'argile à revêtement de graphite pour subir un test d'immersion partielle à deux températures :  $1000^{\circ}\text{C}$  et  $750^{\circ}\text{C}$ . L'échantillon est déposé dans le creuset avec 1kg d'aluminium pur (Figure 7-1). L'ensemble est monté à température à une vitesse de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Une fois l'aluminium fondu, l'expérience est maintenue à température durant quatre jours, soit 96 heures.

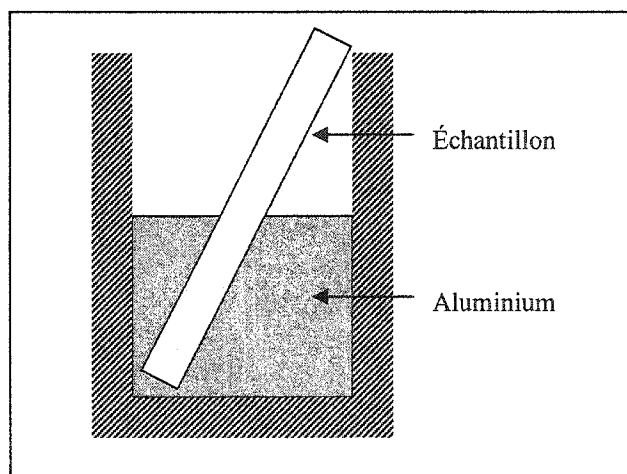


Figure 7-1 : Représentation schématique du test d'immersion partielle

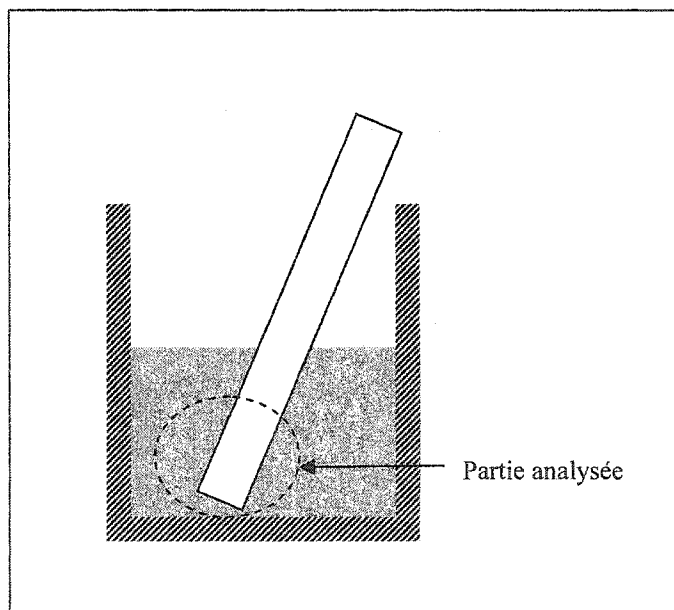


Le but de ce test est d'évaluer la résistance à la corrosion des réfractaires en fonction de la température. Il simule les conditions rencontrées à la ligne de métal dans un four de maintien ou de refonte, lorsque le réfractaire est en contact à la fois avec le métal fondu et avec l'atmosphère.

Nous avons choisi d'étudier deux bétons, de porosités différentes, pour mettre en évidence l'effet de l'oxydation. Le béton isolant contient beaucoup de porosité renfermant de l'oxygène. Donc l'oxydation du métal au contact des pores du béton isolant, dans la partie immergée, sera plus importante que pour le béton dense.

### 7.3 Résultats et interprétations

Seule la partie immergée des bétons a été observée (Figure 7-2).



*Figure 7-2 : Schématisation de la partie analysée des échantillons*

Les photographies ci-dessous représentent l'extrémité des échantillons, comme le montre la Figure 7-2.

Nous obtenons les résultats suivants :

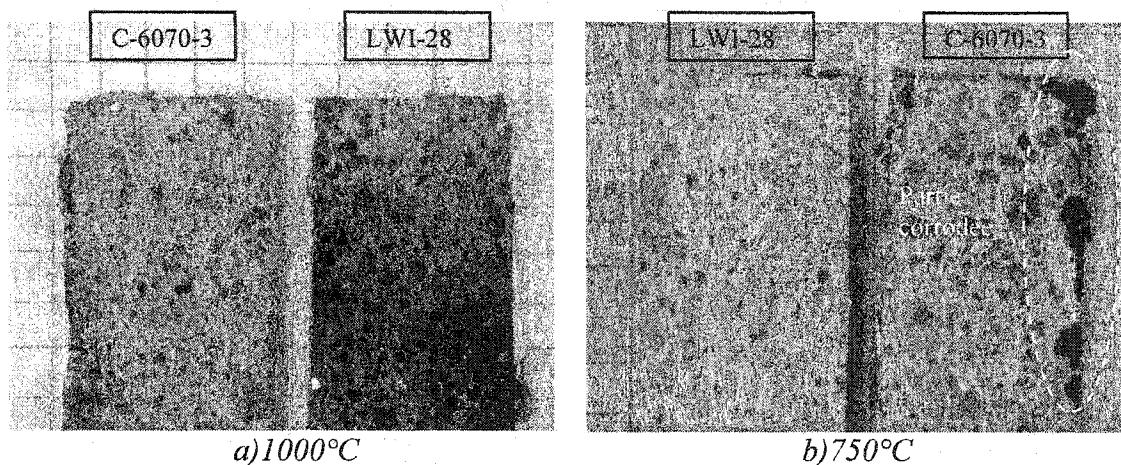


Figure 7-3 : Photographies de la partie immergée des échantillons

Pour les tests opérés à 1000°C, aucun des échantillons n'est corrodé dans la partie immergée. Pour les tests réalisés à 750°C, seul le béton C-6070-3 est corrodé, dans la partie immergée.

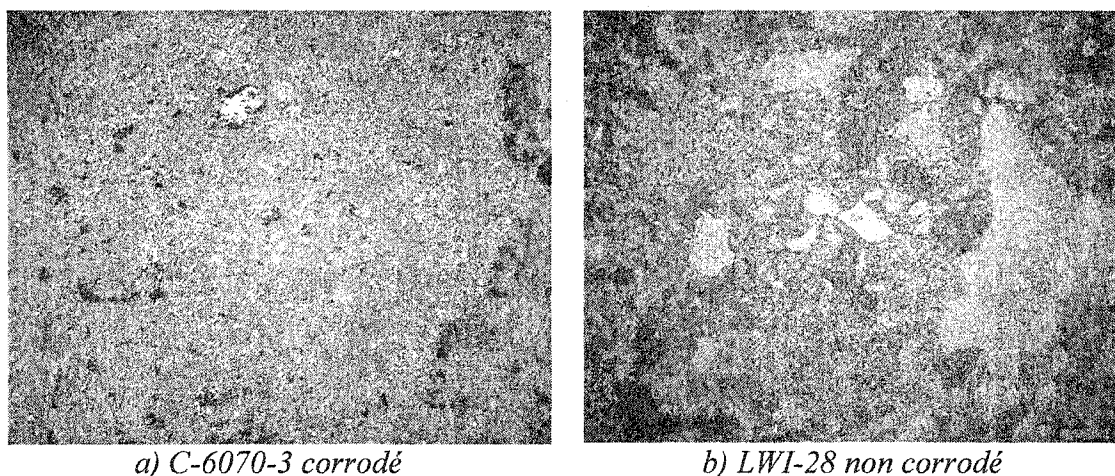


Figure 7-4 : Photographies au microscope optique à 750°C

La photographie a) montre la détérioration d'un grain du béton C-6070-3. Le béton LWI-28 ne montre, quant à lui, aucune corrosion dans la partie immergée (photographie b). Les grains sont intacts.

Le béton isolant est resté intact à haute et basse température, dans la partie immergée, contrairement à nos prédictions. Sa porosité élevée serait la cause de sa bonne résistance à la corrosion et à la pénétration. Elle aurait permis un apport en oxygène, au niveau des pores, plus important donc une oxydation plus importante même à basse température. La couche d'oxyde formée semble avoir protégé le matériau de la pénétration. Ce n'est pas le cas du béton dense qui a été détérioré à basse température, tant dans la partie immergée qu'à la ligne du métal. L'apport en oxygène étant moindre due à une faible porosité, l'oxydation aurait été trop faible pour protéger le matériau.

Pour les tests opérés à 1000°C, aucun des échantillons n'est corrodé dans la partie immergée. Les photographies montrent juste une décoloration des grains. À cette température, l'oxydation du métal est importante. La formation d'une couche d'oxyde imperméable au métal, semble protéger le matériau. Il semblerait que ce soit pour cette raison que même le matériau corrodé à 750°C, dans la partie immergée, ne le soit pas à 1000°C.

Cependant, notons que le béton isolant subit une corrosion près de la ligne du métal lorsque testé à 1000°C, ce qui n'est pas le cas à 750°C.

#### 7.4 Conclusions

Les résultats observés montrent que la température influence la résistance à la corrosion. À haute température, l'oxydation est plus importante qu'à basse température, c'est pour cette raison que les bétons ne montrent pas de corrosion, dans leurs parties immergées. La couche d'oxyde formée est protectrice et imperméable au métal. Elle protège donc le matériau de la pénétration. Si la température n'est pas suffisante, les résultats obtenus montrent qu'il est préférable de travailler avec des bétons poreux, pour augmenter l'apport d'oxygène et ainsi favoriser l'oxydation. Cependant, rappelons que le béton isolant a été corrodé près de la ligne du métal lorsque testé à 1000°C. L'origine de cette oxydation reste à élucider avant de pouvoir conclure définitivement sur le rôle de la porosité au cours de la corrosion des réfractaires.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Le projet de départ avait pour but de mettre en évidence les cinétiques de pénétration de l'aluminium liquide dans une poudre de silice et d'alumine. Les premiers tests nous ont permis d'obtenir les deux cinétiques de pénétration et de mettre en évidence les deux phénomènes qui régissent la pénétration, c'est-à-dire la capillarité et la dissolution.

Lorsque la poudre est inerte, la cinétique de pénétration obtenue correspond à la cinétique théorique établie qui dépend de la viscosité du métal, de la mouillabilité et de la pression métallostatique. Dans le cas d'une poudre réactive (silice), le phénomène de corrosion intervient dans la cinétique de pénétration. Le modèle théorique établi ne prenant pas en compte les interactions chimiques, le profil diffère. Dans un premier temps la pénétration s'opère avec la même cinétique que pour la poudre d'alumine mais au bout de 30min le profil change et la cinétique augmente. L'augmentation de la fluidité du métal, suite à la libération du silicium après réduction de la silice, et l'augmentation de la température suite à cette réaction exothermique, seraient la cause de cette accélération de la cinétique de pénétration.

La pénétration de la poudre étant difficile à obtenir, nous n'avons pas pu reproduire les cinétiques de pénétration obtenues. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à l'étude des différents paramètres qui influencent la pénétration. Les expériences effectuées visaient à établir des conditions idéales, aboutissant à une pénétration systématique de la poudre. De tous les paramètres, seules la nature du métal et l'oxydation ont un effet sur la pénétration. Ces deux paramètres sont liés à la couche d'oxyde qui semble être le seul facteur qui contrôle la pénétration.

Dans la troisième partie du projet, nous avons créé un nouveau montage qui nous permet d'agir directement sur cette couche d'oxyde. Une pression extérieure est appliquée sur le métal afin de forcer celui-ci à pénétrer la poudre. Les résultats ont montré que la granulométrie, la nature de la poudre et du métal ont une influence sur la valeur de la pression requise pour initier la pénétration :

- La pression appliquée requise pour initier la pénétration augmente lorsque la granulométrie de la poudre diminue, avec la même évolution que la pression capillaire, où la pression est inversement proportionnelle à la taille des pores.
- La pression est plus élevée dans le cas de l'aluminium pur, car la couche d'oxyde qui se forme avec l'aluminium pur est plus protectrice que la couche d'oxyde qui se forme dans le cas de l'alliage.

D'autres expériences ont été réalisées avec le même montage, afin de mettre en évidence le rôle de la température. Les résultats obtenus ont montré que la température n'a pas d'effet visible sur les valeurs de la pression appliquée. Cette observation provient du fait que la température n'a pas le même effet sur les paramètres qui contrôlent la capillarité et l'oxydation. Lorsque la température augmente, le mouillage est favorisé, ce qui diminue la valeur de la pression capillaire nécessaire pour avoir pénétration. Dans le cas de l'oxydation, la température a un effet inverse. Lorsque la température augmente, l'oxydation est favorisée ce qui rend la pénétration plus difficile. Ces deux effets de la température s'annulent et c'est pour cette raison que les résultats expérimentaux ne montrent pas d'influence de la température.

Des tests d'immersion partielle sur deux bétons alumino-siliceux, utilisés dans l'industrie de l'aluminium, ont été réalisés. Les résultats ont montré un effet de la température. Le béton isolant n'a pas été corrodé dans sa partie immergée aux deux températures, contrairement à nos prédictions. Ce résultat est peut être dû à la présence d'oxygène dans les pores qui a fortement influencée l'oxydation du métal.

Dans le cas de l'aluminium pur, la couche d'oxyde semble avoir un effet bénéfique en limitant l'infiltration du métal dans les pores du réfractaire. La forte porosité du béton isolant semble prévenir la pénétration.

Mais d'autres tests doivent être réalisés afin de conclure définitivement sur le rôle de la porosité au cours de la corrosion des réfractaires.

## RÉFÉRENCES

- 1 V. Gabis, "Comportement des Réfractaires au contact de l'Aluminium et de ses Alliages", *Le Magazine de l'Aluminium*, 1995, Vol. 1, pp 17-32.
- 2 C. Allaire, "High Temperature Confinement Materials for the Aluminum Industry", Natural Sciences and Engineering Council of Canada, 2000, École Polytechnique de Montréal.
- 3 S. Afshar, S. Quesnel, M. Allahverdi, and C. Allaire, "Corrosion des Réfractaires Aluminosiliceux au Contact de l'Aluminium Liquide", *Magazine de l'Aluminium*, 1996, Vol. 2, pp 19-36.
- 4 C. Allaire, "Refractories for Molten Aluminum Confinement", Journal of the Canadian Ceramic Society, Vol. 69, No. 1, 2000, pp 14-19.
- 5 M. Rigaud, *Uhlig's Corrosion Handbook*, John Wiley and Sons, 2000.
- 6 W. E. Lee, and S. Zang, "Refractories - Liquid Interactions", The 9th Symposium on Refractories for the Aluminum Industry, Vol. 2000, pp. 177-187
- 7 R. Angers, R. Tremblay, L. Desrosiers, and D. Dubé, "Interactions Between Dense Alumina-Silica Ceramics and Molten Aluminum", Journal of the Canadian Ceramic Society, Vol. 66, No. 1, 1997, pp 64-71.
- 8 M. Drouzy, and M. Richard, "Oxydation des Alliages d'Aluminium Fondus, Réaction avec les Réfractaires", *Fonderie*, 1974, Vol. 332, pp 121-128.
- 9 E. Saiz, A. P. Tomsia, R. E. Loehman, and K. Ewsuk, "Effects of Composition and Atmosphere on Reactive Metal Penetration of Aluminium in Mullite", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 16, 1996, pp 275-280.
- 10 C. Allaire, "Mechanisms of Corundum Growth in Refractories Exposed to Al-Mg Alloys", Aluminum Transaction, Vol. 3, No. 1, 2000, pp 105-120.
- 11 C. Allaire, "Interfacial Phenomena", Fundamentals of Refractory Technology, 1998, pp 289-307.

- 
- 12 W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley and Sons, **1975**, pp 177-215.
  - 13 F. Delannay, L. Froyen, and A. Deruyttere, " The Wetting of Solids by Molten Metals and its Relation to the Preparation of Metal – Matrix Composites", **1986**, Université Catholique de Louvain.
  - 14 G. Geirnaert, "Céramiques - Métaux liquides. Compatibilités et Angles de Mouillage", *Bulletin de la Société Française de Céramique*, pp 8-50.
  - 15 MIJ Van Dijke, and KS Sorbie, " The Relation between Interfacial Tension and Wettability in 3-phases Systems", **1999**, Department of Petroleum Engineering, Heriot Watt University.
  - 16 I. Rivolet, D. Chatain, and N. Eustathopoulos, " Simultaneous Measurement of Contact Angles and Work of Adhesion in Metal-Ceramic Systems by the Immersion-Emersion Technique", *Journal of Material Sciences*, Vol. 25, **1990**, pp 3179-3185.
  - 17 P. Shen, H. Fujji, T. Matsumoto, and K. Nogi, "Wetting of (0001) Alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Single Crystal by Molten Al", *Scripta Materialia*, Vol. 48, **2002**, pp 779-784.
  - 18 E. Saiz, and A. P. Tomsia, "Kinetics of Metal-Ceramic Composite Formation by Reactive Penetration of Silicates with Molten Aluminum", *Journal of American Society*, Vol. 81, No. 9, **1998**, pp 2381-2393.
  - 19 J. A. Pask, and A. P. Tomsia, " Wetting, Surface Energies, Adhesion, and Interfacial Reaction Thermodynamics" University of California
  - 20 F. G. Yost, "Kinetics of Reactive Wetting", *Scripta Materialia*, Vol. 42, **1999**, pp 801-806.
  - 21 A. Mortensen, F. Hodaj, and N. Eustathopoulos, "On Thermal Effects in Reactive Wetting", *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 9, **1998**, pp 1411-1417.
  - 22 K. R. V. Horn, *Aluminum, Properties and Physical Metallurgy*, John E. Hatch, **1993**.
  - 23 E. W. Washburn, *Phys. Rev.*, **1921**, pp 273-283.



- 
- 24 Z. Li et al., "Direct Observation of Molten Silver Penetration into Porous Alumina Refractories", Journal of the Technical Association of Refractories, Vol. 21, No. 2, 2001, pp 65-72.
- 25 D. Muscat, and R. A. L. Drew, "Modeling the Infiltration Kinetics of Molten Aluminum into Porous Titanium Carbide", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 25, 1994, pp 2357-2370.
- 26 C. Gaubert, "Modélisation Théorique de la Cinétique d'Infiltration des Liquides Non-Réactifs dans les Bétons Réfractaires", 2003, Mémoire de Maîtrise ès Sciences Appliquées, École Polytechnique de Montréal
- 27 V. M. Kevorkijan, "The Reactive Infiltration of Porous Ceramic Media by a Molten Aluminum Alloy", Composites Science and Technology, Vol. 59, 1998, pp 683-686.
- 28 V. Calogovic, "Gas Permeability Measurement of Porous Materials by Time-Variable Pressure Difference Method", Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 5, 1995, pp 1054-1062.
- 29 H. Abe, "Mechanism of Formation of Mixed Oxide - Metal Phase in the Al-Si-O System", Journal of the Technical Association of Refractories, Vol. 21, No. 3, 2001, pp 141-147.
- 30 G. Pissarenko, A. Yakovlev, and V. Matvéen, *Aide Mémoire de Résistance des Matériaux*. Mir - Moscou, Ed. (Moscou, 1975).